

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/075539 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 63/87
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001795
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 8 日 (08.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-033132 2004 年 2 月 10 日 (10.02.2004) JP
特願2004-092308 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP
特願2004-092309 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 蔭山 勝彦 (KAGEYAMA, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 〇 番 2 4 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Fukui (JP). 船城 健一 (FUNAKI, Kenichi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 渕上 正樹 (FUCHIKAMI, Masaki) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 〇 番 2 4 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Fukui (JP). 中川 悟 (NAKAGAWA, Satoru) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 〇 番 2 4 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Fukui (JP). 片寄 一夫 (KATAYOSE, Kazuo) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 〇 番 2 4 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Fukui (JP). 中嶋 孝宏 (NAKAJIMA, Takahiro)

[JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 渡辺 直樹 (WATANABE, Naoki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 吉田 文和 (YOSHIDA, Fumikazu) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 厚地 哲守 (ATSUCHI, Tetsumori) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 形舞 祥一 (GYOBU, Shoichi) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 〇 番 2 4 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Fukui (JP). 松本 治男 (MATSUMOTO, Haruo) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 〇 番 2 4 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Fukui (JP). 村重 隆一 (MURASHIGE, Ryuichi) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 〇 番 2 4 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Fukui (JP). 丸山 岳 (MARUYAMA, Gaku) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 〇 番 2 4 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Fukui (JP). 秋友 由子 (AKITOMO, Yoshiko) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 清水 秀樹 (SHIMIZU, Hideki) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 〇 番 2 4 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Fukui (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: POLYESTER POLYMERIZATION CATALYST, POLYESTER PRODUCED THEREWITH AND PROCESS FOR PRODUCING THE POLYESTER

(54) 発明の名称: ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法

(57) Abstract: A polyester produced in the presence of a polycondensation catalyst comprising at least one member selected from the group consisting of aluminum compounds and at least one member selected from the group consisting of phosphorus compounds, which polyester excels in color tone, thermal stability and transparency, especially improved with respect to foreign matter. In particular, there is provided a polyester wherein the content of aluminum foreign matter insoluble in the polyester is not greater than 3500 ppm, and provided a polyester which when formed into a monoaxially oriented film, has a haze value of 2% or less. As the aluminum catalyst for attaining these, there can be mentioned a polyester polymerization catalyst characterized in that it is produced by mixing together an aluminum compound and a phosphorus compound in a solvent, which polyester polymerization catalyst in the side measurement of ³¹P-NMR spectrum and ²⁷Al-NMR spectrum, exhibits specified spectral characteristics.

(57) 要約: 本発明は、アルミニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、リン化合物から選ばれる少なくとも 1 種からなる重縮合触媒の存在下で製造したポリエステルであり、色調、熱安定性および透明性に優れ、特に異物の点で改善されたポリエステルである。具体的には、ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物が 3500 ppm 以下のポリエステル、一軸延伸フィルムとした場合のヘイズ値が 2% 以下のポリエステルである。これらを達成するアルミニウム系触媒としては、アルミニウム化合物およびリン化合物を溶媒中で混合してなることを特徴とするポリエステル重合触媒であり、³¹P-NMR スペクトルおよび ²⁷Al-NMR スペクトルを側測定した際に特定のスペクトル特性を示すものである。

WO 2005/075539 A1



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びに ポリエステルの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法に関し、さらに詳しくは、触媒活性に優れ、色調、熱安定性および透明性に優れ、特に異物の点で改善されたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法に関する。

背景技術

- [0002] ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等に代表されるポリエステルは、機械的特性、及び化学的特性に優れており、それぞれのポリエステルの特性に応じて、例えば衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などのフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気・電子部品のケーシング、その他エンジニアリングプラスチック成形品等の広範な分野において使用されている。特に、ポリエチレンテレフタレートなどの飽和ポリエステルからなるボトルは、機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリアー性に優れるため、ジュース、炭酸飲料、清涼飲料などの飲料充填用容器および目薬、化粧品などの容器として広く使用されている。

代表的なポリエステルである芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールを主構成成分とするポリエステルは、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)の場合には、テレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化反応もしくはエステル交換反応によってビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートなどのオリゴマー混合物を製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて液相重縮合させ、粒状化後、固相重縮合し成形用ペレットが製造される。こうして製造されたポリエステルペレットは射出成形してプリフォームを製造し、次いでこのプリフォームをブロー成形するなどして二軸延伸し、ボトル状に成形されることで製造されている。

[0003] 従来から、このようなポリエステルの重縮合時に用いられるポリエステル重縮合触媒としては、アンチモンあるいはゲルマニウム化合物が広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、これを主成分、即ち、実用的な重合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発生し、フィルムの表面欠点の原因にもなる。また、中空の成形品等の原料とした場合には、透明性の優れた中空成形品を得ることが困難である。このような経緯で、アンチモンを全く含まないか或いはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれている。

アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有し、かつ上記の問題を有しないポリエステルを与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から系外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

アンチモン系あるいはゲルマニウム系触媒に代わる重縮合触媒の検討も行われており、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

[0004] 以上のような経緯で、アンチモン、ゲルマニウムおよびチタン系以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒であり、触媒活性に優れ、色調や熱安定性に優れかつ成形品の透明性に優れ、特に異物の少ないポリエステルを与える重合触媒が望まれている。

アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られていたが（例えば、特許文献1参照。）、上記の要求に答える新規の重縮合触媒として、アルミニウム化合物にリン化合物を組み合わせることにより、重合活性が向上することが開示されており注目されている（例えば、特許文献1〜4参照）。

特許文献1:特公昭46-40711号公報

特許文献1:特開2001-131276号公報

特許文献2:特開2001-163963号公報

特許文献3:特開2001-163964号公報

特許文献4:特開2002-220446号公報 また、上記重縮合触媒系により、熱安定性に優れ、異物発生が少なく透明性の良好なポリエステルが得られることが開示されている(特許文献5参照)。

特許文献5:特開2001-354759号公報 上記重縮合触媒系で得られたポリエステルは、色調、透明性や熱安定性が良好であり、前記要求に答えるものである。しかし該方法で得られたポリエステルは、重縮合触媒の構成成分であるアルミニウム化合物の製造メーカーや生産ロット等の差異やポリエステルの製造条件によりポリエステルに不溶性の異物含有量が多くなることがあり、常に低いレベルで安定して得ることが出来ないという課題を有しており、超微細繊維、光学用の高透明なフィルムあるいは超高透明な成型体等において十分に満足するレベルに到達しておらずその改善が強く囑望されていた。

図面の簡単な説明

[0005] [図1]実施例C-3のアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液の ^{27}Al -MNRスペクトル

[図2]参考例C-1のアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液の ^{27}Al -MNRスペクトル

[図3]実施例C-3のアルミニウム化合物溶液とリン化合物溶液との混合液の ^{31}P -MNRスペクトル

[図4]参考例C-1のアルミニウム化合物溶液とリン化合物溶液との混合液の ^{31}P -MNRスペクトル

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、前記した、欠点を有するアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物およびチタン化合物を触媒主成分として含まず、触媒金属成分としてアルミニウム化合物を用いて、触媒活性に優れ、色調や熱安定性に優れかつ成形品の透明性に優れ、特に異物の少なく、超微細繊維、光学用の高透明なフィルムあるいは超高透明な成型体等の分野においてその特徴を発揮することができるポリエステル、およびポ

リエステルを提供するポリエステル重合触媒、これを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の筆者らは上記課題の解決へ向けて鋭意検討を重ねた結果、以下の発明によりこれら課題を解決できることを見出した。

(1) アルミニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、リン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる重縮合触媒の存在下で製造したポリエステルにおいて、ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物が3500ppm以下であることを特徴とするポリエステル。

(2) アルミニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、リン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる重縮合触媒の存在下で製造したポリエステルにおいて、一軸延伸フィルムのヘイズ値が2%以下であることを特徴とするポリエステル。

(3) 一軸延伸フィルムのヘイズ値が2%以下であることを特徴とする(1)記載のポリエステル。

(4) ポリエステルがポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポリエステル。

(5) 昇温時結晶化温度が150℃以上であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のポリエステル。

(6) 少なくともアルミニウム元素、アルカリ土類金属元素、アルカリ金属元素およびリン元素を含んでなり、下記特性を有することを特徴とするポリエステル。

$$(1) 3 \leq Al \leq 200$$

[式中、Alはポリエステル中のアルミニウム元素含有量(ppm)]

$$(2) 0.5 \leq A \leq 50$$

[式中、Aはポリエステル中のアルカリ金属元素含有量(ppm)]

$$(3) 3 \leq AA \leq 200$$

[式中、AAはポリエステル中のアルカリ土類金属元素含有量(ppm)]

$$(4) 0.1 \leq \text{リン元素} / \text{アルミニウム元素} + \text{アルカリ土類金属元素 (原子比)} \leq 2.0$$

[式中、リン元素、アルミニウム元素およびアルカリ土類元素はポリエステル中の含

有量]

(7) 少なくともアルミニウム元素、アルカリ土類金属元素、アルカリ金属元素およびリン元素を含んでなり、下記特性を有することを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のポリエステル。

(1) $3 \leq Al \leq 200$

[式中、Alはポリエステル中のアルミニウム元素含有量(ppm)]

(2) $0.5 \leq A \leq 50$

[式中、Aはポリエステル中のアルカリ金属元素含有量(ppm)]

(3) $3 \leq AA \leq 200$

[式中、AAはポリエステル中のアルカリ土類金属元素含有量(ppm)]

(4) $0.1 \leq \text{リン元素} / \text{アルミニウム元素} + \text{アルカリ土類金属元素 (原子比)} \leq 2.0$

[式中、リン元素、アルミニウム元素およびアルカリ土類元素はポリエステル中の含有量]

(8) アルミニウム化合物およびリン化合物からなるポリエステル重合触媒であって、アルミニウム化合物およびリン化合物を溶媒中で混合してなることを特徴とするポリエステル重合触媒。

(9) アルミニウム化合物およびリン化合物を含む溶液からなるポリエステル用重合触媒において、該溶液の ^{31}P -NMRスペクトルを測定した際に、該触媒溶液中のリンのピークがリン化合物単独の溶液の該ピークに対し、位置がケミカルシフトしているピークを持つことを特徴とするポリエステル用重合触媒。

(10) ピーク位置のケミカルシフトが高磁場側のシフトであると共に該ピークがブロード化したものである事を特徴とする(8)または(9)に記載のポリエステル用重合触媒。

(11) 水酸基が結合したリン原子のNMRスペクトルピークの積分値がアルミニウム化合物の溶液と混合する前のリン化合物単独溶液の水酸基が結合したリン原子のNMRスペクトルピークの積分値に対して10%以上であることを特徴とする(8)～(10)のいずれかに記載のポリエステル用重合触媒。

(12) アルミニウム化合物を含む溶液からなるポリエステル用重合触媒において、該溶液の ^{27}Al -NMRスペクトルを測定した際に、該溶液中のAlのピークがアルミニウム

化合物単独の溶液の該ピークに対し、ピーク位置がケミカルシフトしていることを特徴とするポリエステル用重合触媒。

(13) ^{27}Al -NMRスペクトルにおいて $-15\sim 30\text{ppm}$ に現れるピークの積分値が基準ピークの積分値に対する比で0.3以上であるアルミニウム化合物を含む溶液からなる(8)～(12)のいずれかに記載のポリエステル用重合触媒。

(14) 溶媒が、水およびアルキレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(8)～(13)のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

(15) アルミニウム化合物もしくはリン化合物の少なくとも一方を予め溶液またはスラリー状態にして、混合することを特徴とする(8)～(14)のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

(16) アルミニウム化合物もしくはリン化合物の少なくとも一方が予め溶媒中で加熱処理されたものを用いることを特徴とする(8)～(15)のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

(17) アルミニウム化合物およびリン化合物を混合した溶液またはスラリーが加熱処理されたものであることを特徴とする(8)～(16)のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

(18) 上記アルミニウム化合物が酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム及びアルミニウムアセチルアセトネートから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(8)～(17)のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

(19) 上記リン化合物がホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(8)～(11)および(13)～(18)のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

(20) 上記(8)～(19)のいずれかに記載の重合触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

(21) 上記重合触媒の添加時期が、エステル交換反応あるいは直接エステル化反応後から重縮合反応までの間であることを特徴とする(8)～(19)のいずれかに記載

の重合触媒を用いたポリエステル製造方法。

(22) 上記(8)～(19)のいずれかに記載の重合触媒を用いて製造されたポリエステル。

(23) 上記(21)に記載の製造方法により製造されたポリエステル。

発明の効果

- [0008] 本発明によれば、触媒活性に優れ、成形品の透明性に優れ、特に異物の少ないポリエステルを与えるポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

- [0009] 本発明の重合触媒を構成するアルミニウム化合物としては、公知のアルミニウム化合物は限定なく使用できる。

アルミニウム化合物

アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、酒石酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム*n*-プロポキサイド、アルミニウム*iso*-プロポキサイド、アルミニウム*n*-ブトキサイド、アルミニウム*t*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ*iso*-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物及びこれらの部分加水分解物、アルミニウムのアルコキサイドやアルミニウムキレート化合物とヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、酸化アルミニウム、超微粒子酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、アルミニウムとチタンやケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物などが挙

げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩及びキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム及びアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

これらのアルミニウム化合物の中でも、アルミニウム含有量が高い酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムが好ましく、さらに溶解度の観点から酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムが好ましい。さらに、装置を腐食しない観点から、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウムの使用が特に好ましい。

[0010] ここで、水酸化塩化アルミニウムは一般にポリ塩化アルミニウムや塩基性塩化アルミニウムなどとも呼ばれるものの総称であり、水道用に使われるものなどが使用できる。これらは、例えば一般構造式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ （ただし $1 \leq n \leq 5$ ）で表される。これらの中でも、装置を腐食しない観点から塩素含有量の少ないものが好ましい。

上述の酢酸アルミニウムは、塩基性酢酸アルミニウム、トリ酢酸アルミニウム、酢酸アルミニウム溶液などに代表される酢酸のアルミニウム塩の構造を有するものの総称であり、これらの中でも、溶解性および溶液の安定性の観点から、塩基性酢酸アルミニウムの使用が好ましい。塩基性酢酸アルミニウムの中でも、モノ酢酸アルミニウム、ジ酢酸アルミニウム、あるいはこれらがホウ酸で安定化されたものが好ましい。ホウ酸で安定化されたものを用いる場合、塩基性酢酸アルミニウムに対して等モル以下の量のホウ酸で安定化されたものを用いることが好ましく、とくに $1/2 \sim 1/3$ モル量のホウ酸で安定化された塩基性酢酸アルミニウムの使用が好ましい。塩基性酢酸アルミニウムの安定剤としては、ホウ酸以外に尿素、チオ尿素などが挙げられる。

[0011] アルミニウム溶液

上述のいずれの塩基性酢酸アルミニウムも水やグリコールなどの溶剤に可溶化したもの、とくに水および／またはエチレングリコールに可溶化したものを用いることが触媒活性や得られるポリエステルの品質の観点から好ましい。

本発明で使用する溶媒とは、水およびアルキレングリコール類である。アルキレングリコール類には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール

、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジテトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。好ましくは、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、さらに好ましくはエチレングリコールである。水および／またはエチレングリコールに可溶化したものを用いることが本発明の効果を顕著に発現することができるので好ましい。

[0012] 本発明においては、上記のアルミニウム化合物をエチレングリコールに溶解して用いることが好ましく、実施例に記載の方法で定量される²⁷Al-NMRスペクトルにおいて-15〜30ppmに現れるピークの積分値が基準ピークの積分値に対する比で0.3以上であるアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液を用いることがより好ましい。

該ピークの積分値比は0.35以上がより好ましく、0.40以上がさらに好ましく、0.50以上が特に好ましい。該ピークの積分値比が0.30未満では後述のポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量が増大し3500ppm以下を確保することができなくなる事があるので好ましくない。

上記ピークの積分値比を0.3以上にする方法は限定されないが、アルミニウム化合物を溶液化する際に該溶液の温度が110℃以上にならないようにすることが好ましい実施態様である。105℃以下がより好ましく、100℃以下がさらに好ましい。該アルミニウム化合物は前記のごとく最終的にはエチレングリコール溶液として反応系に添加するのが好ましい。該エチレングリコール溶液の調製方法も限定されないが、アルミニウム化合物を一旦水に溶解させた後に、該水溶液にエチレングリコールを添加し、得られた水／エチレングリコールの混合溶媒よりなる溶液を加熱し水を留去させる液置換法で実施するのが好ましい実施態様である。

なお、ここで溶液化とは、溶解あるいは液置換等の溶液化に係る全ての工程を含む。液置換における低温化の方法としては減圧下で行い、低温化と時間短縮の両立を行うのが好ましい実施態様である。液置換の効率化を考慮すると55〜105℃が好ましく、60〜100℃で行うのが特に好ましい。

[0013] また、上記ピークの積分値比を0.3以下にする方法として、溶解に用いるアルミニ

ウム化合物の品質も重要である。会合度の低いものを選択するのも有効な方法である。この溶解前のアルミニウム化合物の会合を抑制する方法も限定されない。例えば、アルミニウム化合物を調製する際に会合を抑制する添加剤を添加したり、該調製工程におけるアルミニウム化合物を固形状として取り出す時の液の濃縮や乾燥の温度を低くしたり、該乾燥時の乾燥度合を低くし水分を含んだ状態で製品とする等が有効である。また、アルミニウム化合物を単離せずに水溶液等の溶液状で使用することも好ましい実施態様である。

会合度の少ないアルミニウム化合物の選択基準としては、例えば、アルミニウム化合物を水に溶解した時の不溶分量を特定化する、アルミニウム化合物の結晶化度を特定化する、アルミニウム化合物の結晶水量を特定化する等の方法が挙げられる。また、アルミニウム化合物の水等の溶媒に対する溶解性を向上する添加剤や、アルミニウム化合物の加水分解等に対する安定性を向上する化合物を併用する等も好ましい実施態様である。

[0014] 以下にアルミニウム化合物の溶解方法を例示する。

(1) 塩基性酢酸アルミニウムの水溶液の調製例

塩基性酢酸アルミニウムに水を加え50℃以下、好ましくは室温で数時間以上攪拌する。攪拌時間は、3時間以上、さらには6時間以上、特には12時間以上であることが好ましい。その後、60℃以上で数時間以上加熱攪拌を行う。この場合の温度は、60～100℃さらには、60～95℃の範囲であることが好ましい。加熱時間は短い方が好ましい。水溶液の濃度は、10g/l～30g/lが好ましく、とくに15g/l～20g/lが好ましい。

(2) 塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例

上述の水溶液に対してエチレングリコールを加える。エチレングリコールの添加量は水溶液に対して容量比で0.5～5.0倍量、さらには0.8～2.0倍量が好ましい。該溶液を攪拌することで均一な水／エチレングリコール混合溶液を得る。その後、該溶液を加熱し、水を留去することでエチレングリコール溶液を得ることができる。温度は70℃以上、200℃以下が好ましい。より好ましくは150℃以下で、さらには120℃以下、特には110℃以下で攪拌して水を留去することが好ましい。また留去の際に系を

減圧にしても良い。さらに好ましくは、減圧下および／または窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で加熱し、水を留去し触媒溶液あるいはスラリーを調製することである。減圧にすることで、より低温で迅速にエチレングリコールを留去することができる。つまり減圧下では80℃以下でも留去が可能となり、系に与える熱履歴をより少なくすることができる。

上述の塩基性酢酸アルミニウムは水やグリコールなどの溶媒に可溶化したもの、とくに水および／またはエチレングリコールに可溶化したものを用いることが触媒活性や得られるポリエステル品質の観点から好ましい。

以下に、乳酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例を示す。

乳酸アルミニウムの水溶液を調製する。調製は室温下でも加熱下でもよいが室温下が好ましい。水溶液の濃度は20g/l～100g/lが好ましく、50～80g/lがとくに好ましい。該水溶液にエチレングリコールを加える。エチレングリコールの添加量は水溶液に対して容量比で1～5倍量、より好ましくは2～3倍量である。該溶液を常温で攪拌し均一な水／エチレングリコール混合溶液を得た後、該溶液を加熱し、水を留去することでエチレングリコール溶液を得ることができる。温度は70℃以上が好ましく、120℃以下が好ましい。より好ましくは90～110℃で数時間攪拌して水を留去することが好ましい。

[0015] アルミニウム化合物の使用量

本発明のアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.001～0.05モル%が好ましく、更に好ましくは0.005～0.02モル%である。使用量が0.001モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、使用量が0.05モル%以上になると、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

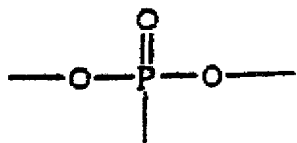
[0016] リン化合物

本発明の重合触媒を構成するリン化合物としては、特に限定はされないが、リン酸ならびにトリメチルリン酸、トリエチルリン酸、フェニルリン酸、トリフェニルリン酸等のリン酸エステル、亜リン酸ならびにトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンジホスファイト等の亜リン酸エステルなどが挙げられる。

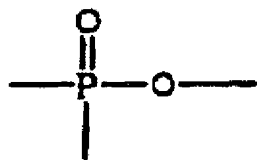
本発明のより好ましいリン化合物は、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。これらのリン化合物を用いることで触媒活性の向上効果が見られるとともに、ポリエステルの熱安定性等の物性が改善する効果が見られる。これらの中でも、ホスホン酸系化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0017] 本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式(化1)～(化6)で表される構造を有する化合物のことを言う。

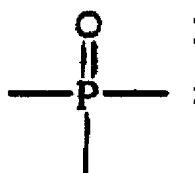
[化1]



[化2]



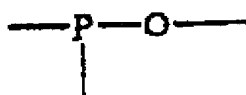
[化3]



[化4]



[化5]



[化6]

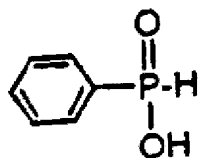


[0018] 本発明のホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。本発明のホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。本発明のホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

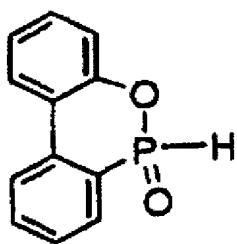
[0019] ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜

ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、本発明のリン化合物としては、下記式(化7)～(化12)で表される化合物が好ましい。

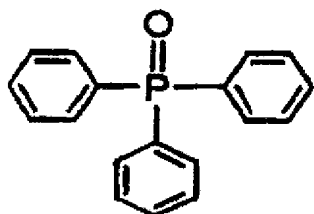
[化7]



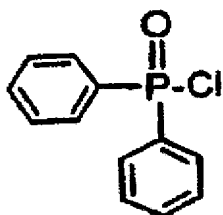
[化8]



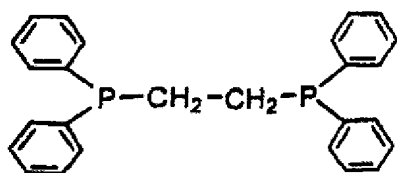
[化9]



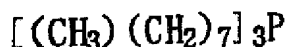
[化10]



[化11]



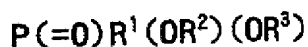
[化12]



上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0020] また、本発明のリン化合物としては、下記一般式(化13)～(化15)で表される化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。

[化13]



[化14]



[化15]



(式(化13)～(化15)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。)

本発明のリン化合物としては、上記式(化13)～(化15)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が芳香環構造を有する基である化合物がとくに好ましい。

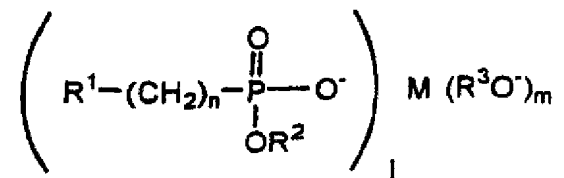
[0021] 本発明のリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

[0022] 上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてリンの金属塩化合物がとくに好ましい。リンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると本発明の課題であるポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

また、上記したリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

[0023] 本発明のリンの金属塩化合物としては、下記一般式(化16)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[化16]



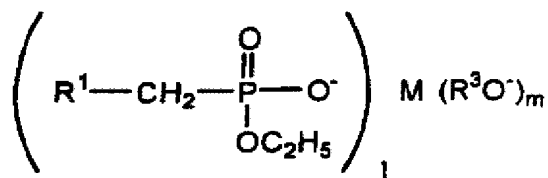
(式(化16)中、 R^1 は水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基また

はアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。lは1以上の整数、mは0または1以上の整数を表し、l+mは4以下である。Mは(1+m)価の金属カチオンを表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。
)

上記のR¹としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記のR²としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。R³O⁻としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトニイオンなどが挙げられる。

[0024] 上記一般式(化16)で表される化合物の中でも、下記一般式(化17)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[化17]



(式(化17)中、R¹は水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。R³は、水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。lは1以上の整数、mは0または1以上の整数を表し、l+mは4以下である。Mは(1+m)価の金属カチオンを表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記のR¹としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。R³O⁻としては例えば、水酸化物イオ

ン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。
。

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

上記式(化17)の中でも、Mが、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

[0025] 本発明のリンの金属塩化合物としては、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]、ナトリウム[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4-クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]がとくに好ましい。

[0026] 上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてP-OH結合を少なくと

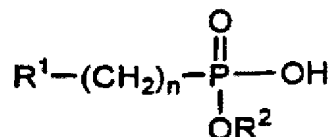
も一つ有するリン化合物がとくに好ましい。これらのリン化合物を含有することでポリエステル物の物性改善効果がとくに高まることに加えて、ポリエステルの重合時に、これらのリン化合物を本発明のアルミニウム化合物と共存して用いることで触媒活性の向上効果が大きく見られる。

P—OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内にP—OHを少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。これらのリン化合物の中でも、P—OH結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

本発明のP—OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、下記一般式(化18)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[化18]



(式(化18)中、R¹は水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。R²は、水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

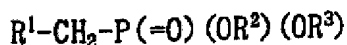
上記のR¹としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記のR²としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

本発明のP—OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルがとくに好ましい。

[0027] 本発明の好ましいリン化合物としては、化学式(化19)であらわされるリン化合物が挙げられる。

[化19]



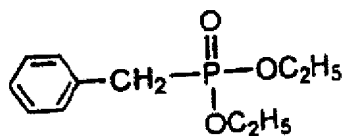
(式(化19)中、 R^1 は炭素数1〜49の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1〜49の炭化水素基を表し、 R^2 , R^3 は

それぞれ独立に水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでもよい。)

また、更に好ましくは、化学式(化19)中の R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

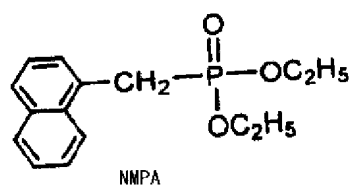
これらのリン化合物の具体例を以下に示す。

[化20]

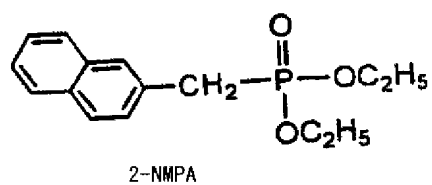


BPADE

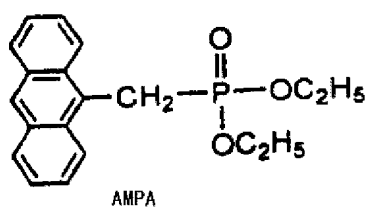
[化21]



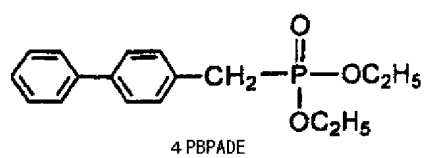
[化22]



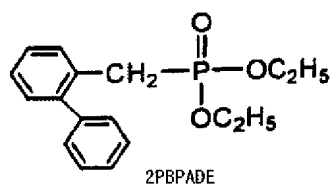
[化23]



[化24]



[化25]



また、本発明のリン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくい

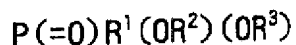
ため効果が大きく好ましい。

- [0028] 本発明のリン化合物は、フェノール部を同一分子内に有するリン化合物であることが好ましい。フェノール部を同一分子内に有するリン化合物を含有することでポリエステル物の物性改善効果が高まることに加えて、ポリエステルの重合時にフェノール部を同一分子内に有するリン化合物を用いることで触媒活性を高める効果がより大きく、従ってポリエステルの生産性に優れる。

フェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

- [0029] 本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式(化26)～(化28)で表される化合物が好ましい。

[化26]



[化27]



[化28]

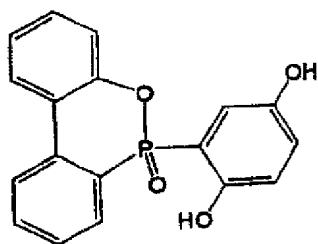


(式(化26)～(化28)中、 R^1 はフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に

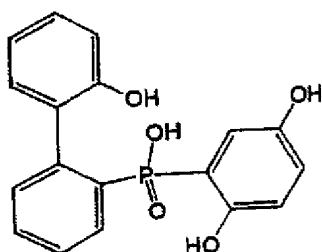
水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 , R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。 R^2 と R^4 の末端どうしは結合していてもよい。)

[0030] 本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、例えば、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メチルホスフィンオキサイド、および下記式(化29)～(化32)で表される化合物などが挙げられる。これらのうちで、下記式(化31)で表される化合物およびp-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルがとくに好ましい。

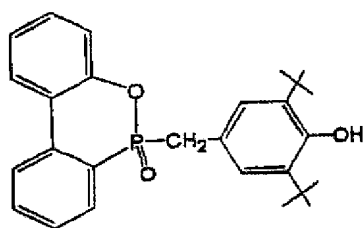
[化29]



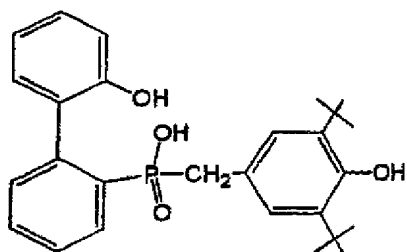
[化30]



[化31]



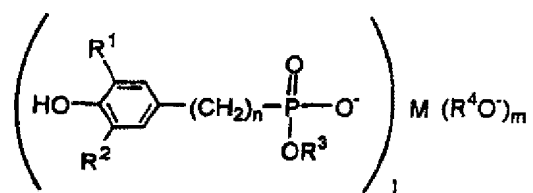
[化32]



上記の式(化31)にて示される化合物としては、SANKO-220(三光株式会社製)があり、使用可能である。

[0031] 本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化33)で表される特定のリンの金属塩化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

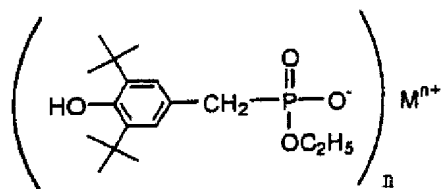
[化33]



(式(化33)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1〜30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。 R^4O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0032] これらの中でも、下記一般式(化34)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

[化34]



(式(化34)中、 M^{n+} は n 価の金属カチオンを表す。 n は1, 2, 3または4を表す。)

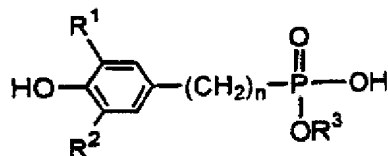
上記式(化33)または(化34)の中でも、 M が、Li, Na, K, Be, Mg, Sr, Ba, Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

[0033] 本発明の特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、ベリリウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸

エチル]、バリウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]がとくに好ましい。

[0034] 本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化35)で表されるP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

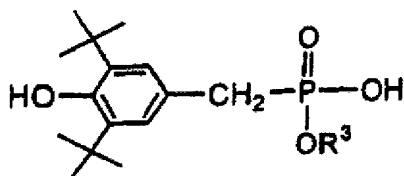
[化35]



(式(化35)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1〜30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。)

[0035] これらの中でも、下記一般式(化36)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

[化36]



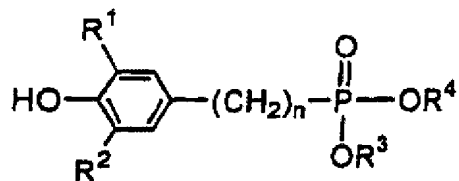
(式(化36)中、 R^3 は、水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^3 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

[0036] 本発明のP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。これらの中で、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルがとくに好ましい。

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化37)で表される特定のリン化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物が好ましい。

[化37]

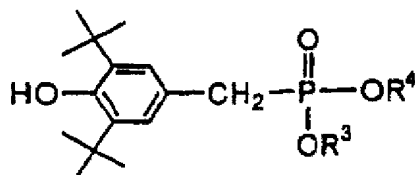


(上記式(化37)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1〜30の炭化水素基を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1〜50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1〜50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等

の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0037] 上記一般式(化37)の中でも、下記一般式(化38)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いるとポリエステル物の物性改善効果や触媒活性の向上効果が高く好ましい。

[化38]



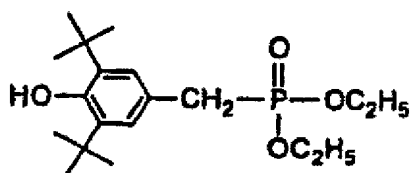
(上記式(化38)中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^3 、 R^4 としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

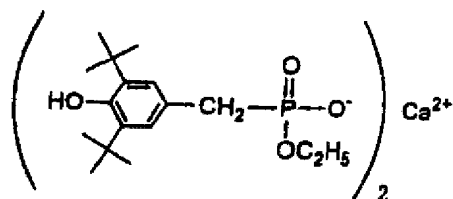
[0038] 本発明の特定のリン化合物としては、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。これらの中で、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、本発明でとくに望ましい化合物は、化学式(化39)、(化40)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

[化39]



[化40]



上記の化学式(化39)にて示される化合物としては、Irganox1222(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、また化学式(化40)にて示される化合物としてはIrganox1425(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、使用可能である。

[0039] リン化合物は、ポリエステルの熱安定剤としては知られていたが、これらの化合物を従来の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、熔融重合を大きく促進することはこれまで知られていなかった。実際に、ポリエステル重合の代表的な触媒であるアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物あるいはゲルマニウム化合物を重合触媒としてポリエステルを熔融重合する際に、本発明のリン化合物を添加しても、実質的に有用なレベルまで重合が促進されることは認められない。

[0040] リン化合物の使用量

本発明の方法に従ってポリエステルを製造する際のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001〜0.1モル%が好ましく、0.005〜0.05モル%であることがさらに好ましい。

本発明のリン化合物を併用することにより、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。リン化合物の添加量が0.0001モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、また0.1モル%を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低

下する場合があります、その低下の傾向は、アルミニウムの使用量等により変化する。

[0041] リン化合物溶液

本発明においては、上記リン化合物が、予め水およびアルキレングリコールからなる群から選ばれた少なくとも1種の溶媒中で加熱処理されたものを用いることが好ましい実施態様である。該処理により前記のアルミニウムやアルミニウム化合物に上記のリン化合物を併用することによる重縮合触媒活性が向上すると共に、該重縮合触媒起因の異物形成性が低下する。

リン化合物を予め加熱処理する時に使用する溶媒としては、水およびアルキレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種であれば限定されず任意であるが、リン化合物を溶解する溶媒を用いることが好ましい。アルキレングリコールとしては、エチレングリコール等の目的とするポリエステル構成成分であるグリコールを用いることが好ましい。溶媒中での加熱処理は、リン化合物を溶解してから行うのが好ましいが、完全に溶解していなくてもよい。また、加熱処理の後に、化合物がもとの構造を保持している必要はなく、加熱処理による変性で溶媒に対する溶解性が向上するものであっても構わない。

加熱処理の温度は特に限定はされないが、20〜250℃の範囲であることが好ましい。より好ましくは、100〜200℃の範囲である。温度の上限は、用いる溶媒の沸点付近とすることが好ましい。加熱時間は、温度等の条件によっても異なるが、溶媒の沸点付近の温度だと1分〜50時間の範囲であることが好ましく、より好ましくは30分〜10時間、さらに好ましくは1〜5時間の範囲である。加熱処理の系の圧力は常圧、もしくはそれ以上あるいは以下であってもよく特に限定されない。溶液の濃度は、リン化合物として1〜500g/lであることが好ましく、より好ましくは5〜300g/l、さらに好ましくは10〜100g/lである。加熱処理は窒素等の不活性気体の雰囲気下で行うことが好ましい。加熱後の溶液もしくはスラリーの保管温度は特に限定はされないが、0℃〜100℃の範囲であることが好ましく、20℃〜60℃の範囲であることがより好ましい。溶液の保管は窒素等の不活性気体の雰囲気下で行うことが好ましい。

[0042] この場合、リン化合物は水酸基を含有していることが好ましい実施態様である。従って、リン化合物一分子中に少なくとも一個以上の水酸基を有する構造化合物であるこ

とが好ましい。例えば、前記のリン化合物の中で酸化合物や酸とエステルとの酸／エステル混合化合物が該当する。リン化合物の水酸基が全てエステル化された全エステル化化合物の場合は、リン化合物を水やアルキレングリコール等の含水溶媒で事前に処理し、エステル結合の加水分解を行いエステル結合の一部を水酸基に変換したものをを用いるのが好ましい実施態様である。この場合の水酸基への変換量は限定されないが、ポリエステルに対する不溶性異物量は極微量であり、該水酸基導入によるポリエステルに対する不溶性異物量低減効果は極微量で発現されるので、全エステル結合の数モル％程度の量でも有効である。従って、リン化合物中の全水酸基がエステル化されたエステルタイプのリン化合物を用いてもアルミニウム化合物溶液と混合処理する際に形成される水酸基によってもその効果が発現されるので、エステルタイプのリン化合物を用いることも排除されない。

[0043] アルミニウム化合物およびリン化合物の混合溶液

ポリエステルに不要なアルミニウム系異物の量を低くするために、本発明の触媒はアルミニウム化合物およびリン化合物を溶媒中で混合してなる。

混合方法としては、リン化合物の溶液にアルミニウムまたはその化合物を、粉状、溶液状、あるいはスラリー状として添加する方法、アルミニウムまたはその化合物の溶液に、リン化合物を粉状、溶液状、あるいはスラリー状として添加する方法のいずれであっても良い。また、リン化合物の加熱処理およびアルミニウムの溶解のための加熱はそれぞれの単独溶液で行ってもよく、混合後行っても良い。さらに、溶液から水を除去する工程も、リン化合物との混合前であっても混合後であっても良い。

これらの操作で得られた溶液もしくはスラリーを本発明の重縮合触媒として用いることが可能であるが、最も好ましい形態は、アルミニウムまたはその化合物の溶液およびリン化合物の加熱処理済み溶液を別々に調整後、混合することである。

該対応により本発明の重縮合触媒のポリエステル製造工程への添加時期、場所および添加されるポリエステルオリゴマーの特性等が変化してもポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量が好ましい範囲であるポリエステルを安定して得ることができる。

[0044] 本発明においては、上記混合液の水酸基が結合したリン原子のNMRスペクトルピ

ークが混合前のリン化合物単独溶液の水酸基が結合したリン原子のNMRスペクトルピークより高磁場側にシフトすると共に該ピークがブロードになることが好ましい。さらに、上記混合溶液の水酸基が結合したリン原子のNMRスペクトルピークの積分値が混合前のリン化合物単独溶液の水酸基が結合したリン原子のNMRスペクトルピークの積分値に対して10%以上であることが好ましい実施態様である。15%以上がより好ましく、20%以上がさらに好ましい。10%未満ではアルミニウム重縮合触媒起因のポリエステルに不溶性の異物の生成を抑制する効果が低減し、ポリエステルに不溶性の異物含有量が多くなり、例えばフィルムやボトル等の成型体として成型した場合に、該成型体のヘイズが悪化するので好ましくない。また、重縮合工程や成型工程でのポリエステルの濾過時のフィルター詰まりが多くなるという課題にも繋がる。なお、上記の混合溶液の溶媒は90モル%以上がエチレングリコールであることが好ましい。

上記のアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液とリン化合物溶液との混合の方法は限定されないが、リン化合物溶液を攪拌しながらアルミニウム化合物を滴下し添加するのが好ましい。該添加時の条件も限定されない。水酸基を含有したリン化合物の場合は、室温混合が好ましい。一方、全水酸基がエステル化されたエステルタイプのリン化合物の場合は、水酸基の生成を引起す必要があるので加温が必要となる。該加温の温度は限定されないが50〜200℃が好ましい。該混合の条件は用いるリン化合物やアルミニウム化合物の構造等で適宜設定される。該条件の設定は、両溶液を混合した時のNMRスペクトルの変化を追跡し上記要件を満たす混合条件を設定するのが好ましい実施態様である。水酸基を含有しないリン化合物を用いる場合は、アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液と混合する前に、リン化合物単独でエチレングリコール溶液として加熱処理し水酸基を形成させたものを用いるのが好ましい。該事前処理の折に少量の水を添加し水酸基の形成を促進してもよい。

[0045] 上記のアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液とリン化合物溶液を混合する場合のアルミニウム化合物とリン化合物との混合割合はアルミニウム原子およびリン原子のモル比が、式(1)になるように混合するのが好ましい。

$$0.5 \leq P/Al(\text{モル比}) \leq 20 \quad (1)$$

上記(1)式の範囲を超えた場合は、重縮合触媒活性が低下し、かつポリエステルに不溶性の異物の生成抑制効果が低下するので好ましくない。P/Al(モル比)は、好ましくは0.8〜10、さらに好ましくは1.0〜5である。

上記のアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液とリン化合物溶液とを混合することにより水酸基が結合したリン原子のNMRスペクトルピークが高磁場側にシフト現象はリン化合物中の水酸基がアルミニウム化合物中のアルミニウム原子に配位し錯体を形成することにより引起されているものと推察される。

[0046] 上記のアルミニウム化合物とリン化合物との混合溶液の保存方法も特に限定されないが、例えば保存用タンクの設備を省くために、ポリエステル製造工程に供給する直前に混合するのが好ましい。該混合方法は限定されないが、例えば、各溶液を定量ポンプで所定の量を押出し、攪拌式のミキサーで攪拌しながら混合したり、スタティックミキサーや配管中での混合が挙げられる。

事前に混合して供給する場合は、該混合液の保存は10〜45℃で行うのが好ましい。15〜40℃がより好ましい。該温度範囲より高温側で保存するとアルミニウム化合物あるいはアルミニウム化合物とリン化合物との錯体のゲル化が起こったり、低温側においては、リン化合物の析出等により、混合溶液の流動性が低下し重縮合反応系への供給の定量性が低下する等の好ましくないことに繋がるので好ましくない。特に保存方法は限定されないが、アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液とリン化合物のエチレングリコールとを所定の混合比になるように30分間攪拌混合してなる溶液を一旦取り出し、上記の好ましい温度範囲内になるような恒温槽または恒温室で保管する方法が挙げられる。

[0047] 本発明において、上記要件を満たすことによりポリエステルに不溶性の異物含有量が少なくなるという機構は明確化できていないが、アルミニウム化合物のアルミニウム原子に対してリン化合物中の水酸基が配位しアルミニウム化合物とリン化合物の錯体が形成されることにより、アルミニウム化合物起因のポリエステルに対して不溶性の異物形成が抑制されたために引起されるものと推察される。

以上、本発明の効果により、アルミニウム化合物のメーカーの違いやロットの違いにより得られたポリエステルに不溶性の異物量が大きく変動するという従来の課題が解

消でき、重縮合活性低下やポリエステル形成時の副反応を増大させることなく、該課題が解消されポリエステルに不溶性の異物量が常に安定して低レベルに保たれるようになった。

[0048] 他の金属成分

本発明の重合触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、もしくはこれらの化合物を含有していないものであることが好ましい。

また一方で、本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも1種を第2金属含有成分として共存させることが好ましい態様である。かかる第2金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジエチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。

アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加して十分な触媒活性を有する触媒とする技術は公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を併用した公知の触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするときそれらの添加量が多く必要であり、アルカリ金属化合物を使用したときは得られるポリエステルの耐加水分解性が低下すると共にアルカリ金属化合物に起因する異物量が多くなり、繊維に使用したときには製糸性や糸物性が、またフィルムに使用したときはフィルム物性などが悪化する。またアルカリ土類金属化合物を併用した場合には、実用的な活性を得ようとするとき得られたポリエステルの熱安定性が低下し、加熱による着色が大きく、異物の発生量も多くなり、耐加水分解性も低下する。

アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物を添加する場合、その使用量M(モル%)は、ポリエステルの構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 1×10^{-6} 以上0.1モル%未満であることが好ましく、より好ましくは 5×10^{-6} 〜0.05モル%であり、さらに好ましくは 1×10^{-5} 〜0.03モル%であり、特に好ましくは、 1×10^{-5} 〜0.01モル%である。アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色、耐加水分解性の低下等の問題を発生さ

せることなく、反応速度を高めることが可能である。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の使用量Mが0.1モル%以上になると熱安定性の低下、異物発生や着色の増加、並びに耐加水分解性の低下が製品加工上問題となる場合が発生する。Mが 1×10^{-6} 未満では、添加してもその効果が明確ではない。

[0049] 本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて使用することが好ましい第2金属含有成分を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される少なくとも1種であることが好ましく、このうちLi, Na, Mgないしその化合物から選択される少なくとも1種の使用がより好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いる場合、これらはエチレングリコール等のジオールもしくはアルコール等の有機溶媒に溶解しにくい傾向があるため、水溶液で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる場合がある。さらに、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解等の副反応を受け易くなるとともに、重合したポリエステルは着色し易くなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。従って、本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物として好適なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、リン

酸、ホスホン酸、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、及び酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、特に酢酸塩の使用が好ましい。

[0050] 他の触媒との併用

本発明の重縮合触媒は、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物などの他の重縮合触媒を、これらの成分の添加が前述のようなポリエステルの特性、加工性、色調等製品に問題を生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有効であり、好ましい。

アンチモン化合物は、重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は、30ppm以下である。アンチモンの添加量を50ppm以上にすると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

ゲルマニウム化合物は、重合して得られるポリエステルに対してゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は10ppm以下である。ゲルマニウムの添加量を20ppm以上にすると、コスト的に不利になるため好ましくない。

チタン化合物は、重合して得られるポリエステルに対してチタン原子として5ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は3ppm以下であり、さらに好ましくは1ppm以下である。チタンの添加量を5ppm以上にすると、得られるポリエステルの着色が顕著になり、さらに熱安定性が顕著に低下するため好ましくない。

本発明において使用可能なアンチモン化合物としては、特に限定はされないが、好適な化合物として三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、特に三酸化アンチモンの使用が好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、特に限定はされないが、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、特に二酸化ゲルマニウムが好ましい。二酸化ゲルマニウムとしては結晶性のものと非晶性のものの両方が使用できる。

[0051] 本発明において使用可能なチタン化合物としては特に限定はされないが、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネート、蔞酸チタン酸リチウム、蔞酸チタン酸カリウム、蔞酸チタン酸アンモニウム、酸化チタン、チタンとケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステル、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルと少なくとも2個のヒドロキシル基を有する多価アルコール、2-ヒドロキシカルボン酸および塩基からなる反応生成物などが挙げられ、このうちチタンとケイ素の複合酸化物、チタンとマグネシウムの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物が好ましい。

またスズ化合物としては、ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキシド、トリエチルスズハイドロオキシド、モノブチルヒドロキシスズオキシド、トリイソブチルスズアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシスズオキシド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシスズオキシドの使用が好ましい。

[0052] 本発明のポリエステルには、色調改善等の目的でコバルト化合物をコバルト原子としてポリエステルに対して10ppm未満の量で添加することが好ましい態様である。より好ましくは5ppm以下であり、さらに好ましくは3ppm以下である。コバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトおよびそれらの水和物等が挙げられる。その中でも特に酢酸コバルト四水和物が好ましい。

[0053] ポリエステルの製造方法

本発明によるポリエステルの製造は、触媒として本発明のポリエステル重合触媒を

用いる点以外は従来公知の工程を備えた方法で行うことができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。さらに必要に応じて極限粘度を増大させる為に固相重合を行ってもよい。固相重合前の結晶化促進のため、熔融重合ポリエステルを吸湿させたあと加熱結晶化させたり、また水蒸気を直接ポリエステルチップに吹きつけて加熱結晶化させたりしてもよい。

前記熔融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、エステル化反応、あるいはエステル交換反応は1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。熔融重縮合反応も1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重合反応は、熔融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。熔融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。以下にはPETを例にして連続方式での好ましい製造方法の一例について説明する。

まず、エステル化反応により低重合体を製造する場合について説明する。テレフタル酸またはそのエステル誘導体1モルに対して1.02〜1.5モル、好ましくは1.03〜1.4モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に連続的に供給する。

- [0054] エステル化反応は、1〜3個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル化反応の温度は240〜270℃、好ましくは245〜265℃、圧力は0.2〜3kg/cm²G、好ましくは0.5〜2kg/cm²Gである。最終段目のエステル化反応の温度は通常250〜290℃、好ましくは255〜275℃であり、圧力は通常0〜1.5kg/cm²G、好ましくは0〜1.3kg/cm²Gである。3段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。こ

これらのエステル化反応の反応率の上昇は、それぞれの段階で滑らかに分配されることが好ましい。最終的にはエステル化反応率は90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。これらのエステル化反応により分子量500～5000程度の低次縮合物が得られる。

上記エステル化反応は原料としてテレフタル酸を用いる場合は、テレフタル酸の酸としての触媒作用により無触媒でも反応させることができるが重縮合触媒の共存下に実施してもよい。

[0055] また、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準(全ジオール成分に対して5モル%以下)に保持できるので好ましい。

[0056] 次に、エステル交換反応によって低重合体を製造する場合は、テレフタル酸ジメチル1モルに対して1.1～1.6モル、好ましくは1.2～1.5モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調整し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。

エステル交換反応は、1～2個のエステル交換反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還留する条件下で、反応によって生成したメタノールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル交換反応の温度は180～250℃、好ましくは200～240℃である。最終段目のエステル交換反応の温度は通常230～270℃、好ましくは240～265℃であり、エステル交換触媒として、Zn, Cd, Mg, Mn, Co, Ca, Baなどの脂肪酸塩、炭酸塩やPb, Zn, Sb, Ge酸化物等を用いる。これらのエステル交換反応により分子量約200～500程度の低次縮合物が得られる。

エステル交換法で実施する場合は、エステル交換反応終了時にリン化合物を添加し上記エステル交換触媒を封鎖することが好ましい。該リン化合物は、一般には、リン酸や亜リン酸およびそのエステル誘導体が用いられるが、上記のリン化合物を用いて

も良い。

本発明において、触媒の添加は重縮合工程の前であればその添加時期は特に限定されないが、アルミニウム化合物の水に対する不溶分が多い場合には、エステル化反応の初期の段階で、オリゴマーの酸価(AV_0)が2000～5000eq/tonの段階でアルミニウム化合物を添加することが好ましい。この方法により、水に対する不溶分が多いアルミニウム化合物であっても、得られたポリエステル中のアルミニウム系異物の量を低くすることが可能である。また、この場合、リン化合物はアルミニウム化合物と混合して添加しても良く、別々に同時添加しても良く、また、重縮合反応の前であれば、アルミニウム化合物の添加後に別途添加しても良い。

また、本発明においては、前記したアルミニウム化合物とリン化合物を混合した溶液をエステル化反応またはエステル交換反応終了後に添加することが好ましい形態である。この際のオリゴマーの酸価(AV_0)は特に限定されないが、通常100～800eq/tonであり、このましくは400～700eq/ton、さらに好ましくは500～700eq/tonである。このことにより、触媒の活性を確保するとともに、得られるポリエステルのTc1が、ポリエステルの成形時に好適な範囲、例えば、ポリエステルがPETの場合、150～170℃の範囲のポリマーが安定して得られる。エステル化反応またはエステル交換反応終了前に添加をすると、アンチモン触媒により得られるPETと同程度の130℃近辺のTc1になる。また、該添加方法を取る事により重縮合触媒起因の異物形成も改善されるという効果も発現される。この原因は明確化されていないが、リン化合物の副反応やリン化合物とアルミニウム化合物との反応生成物の構造が微妙に変化するために引き起こされているものと推定している。

なお、触媒は次工程である重縮合工程中に追加することも可能である。

[0057] 該混合溶液の添加場所や添加方法は何ら制限されない。例えば、エステル化反応器またはエステル交換反応器から重縮合反応器への移送管に添加しても良いし、重縮合工程で添加しても構わないが、エステル化反応器またはエステル交換反応器から重縮合反応器への移送管に設置したインラインミキサーに添加するのが好ましい実施態様である。該方法により、添加したリン化合物とエステル化反応またはエステル交換反応生成物とが均一に混合することができ、本発明の効果をより効率的に発

現することができるので好ましい。本方法で用いられるインラインミキサーの構造等は、均一混合効果を発現できれば何ら制限を受けない。例えば、特開平8-299771号公報において開示されているスラリーを分散混合する目的のインラインミキサーが好適である。

異物の発生や透明性を向上させるためには、重合触媒の添加時に重合系の攪拌が行われていることが好ましく、十分な攪拌が行われるという点でもインラインミキサーに添加することが好ましい。

重縮合反応器に添加する場合は、添加物の飛散防止のために、例えば、製造対象と同じポリエステルよりなる容器に混合溶液を封入して添加するカプセル添加法で行うのが好ましい実施態様である。

また、上記混合溶液を添加した後の重縮合工程の温度を低くすることにより、Tc1の変動がより安定化する傾向があるので、重縮合工程はできるだけ低温で行った方が良い。当然であるが上記の移送管に添加する場合は該添加場所の温度もできるだけ低くするのが好ましい。

[0058] 次いで得られた低次縮合物は多段階の液相縮重合工程に供給される。重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度は250-290℃、好ましくは260-280℃であり、圧力は500-20Torr、好ましくは200-30Torrで、最終段階の重縮合反応の温度は265-300℃、好ましくは275-295℃であり、圧力は10-0.1Torr、好ましくは5-0.5Torrである。3段階以上で実施する場合には、中間段階の重縮合反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度の上昇の度合は滑らかに分配されることが好ましい。

また、低フレーバー飲料やミネラルウォーター用耐熱中空成形体のように低アセトアルデヒド含有量や低環状3量体含有量を要求される場合などにおいては、このようにして得られた溶融重縮合されたポリエステルは固相重合される。前記のポリエステルの従来公知の方法によって固相重合する。まず固相重合に供される前記のポリエステルは、不活性ガス下または減圧下あるいは水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下において、100-210℃の温度で1-5時間加熱して予備結晶化される。次

いで不活性ガス雰囲気下または減圧下に190〜230℃の温度で1〜30時間の固相重合を行う。

本発明の触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。例えば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応の際に本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルを製造することが可能である。

[0059] ポリエステルの特性

本発明におけるポリエステルは、実施例に示す評価法で定量されるポリエステルに不溶なアルミニウム系異物が3500ppm以下であることが好ましい。

アルミニウム系異物量は2500ppm以下がより好ましい。1500ppm以下がさらに好ましい。1000ppm以下が特に好ましい。ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量が3500ppmを超えた場合は、該ポリエステルに不溶性の微細な異物が原因となり、例えばフィルムやボトル等の成型体として成型した場合に、該成型体のヘイズが悪化するるので好ましくない。また、重縮合工程や成型工程でのポリエステルの濾過時のフィルター詰まりが多くなるという課題にも繋がる。ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量を3500ppm以下にする方法としては、前述の触媒の調整法、添加時期、添加方法を適宜採用することにより達成できる。

ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量は、あくまでも換算値であり、上記評価に用いたポリエステルの全量に対する含有量ではppbレベルの極微量となる。この極微量の異物量により成型体の透明性が悪化するのとは、上記評価法で測定されるポリエステルに不溶なアルミニウム系異物は、ポリエステルに対する親和性が低いために、成型時の成型応力によりポリエステルとアルミニウム系異物の界面にボイドが形成されて、該ボイドにより光の散乱が起り成型体の透明性が低下することが原因となっていると推定している。

[0060] 本発明のポリエステルは、実施例で示す評価法で評価される一軸延伸フィルムのヘイズ値が2%以下であることが好ましい。

ヘイズ値は1.8%以下がより好ましく、1.6%以下がさらに好ましい。ヘイズ値が2%を超えた場合は、フィルムやボトル等の延伸を伴う成型により成型された成型体について透明性の高い成型体を得られないことがあるので好ましくない。

本発明において、該一軸延伸フィルムのヘイズ値を2%以下にする方法は限定されないが、該ヘイズ値は、ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量やTc1の影響を大きく受けるので該特性値を最適化するのが好ましい。

[0061] 本発明のポリエステルをフィルムに成形加工するために、静電密着性を付与させることが必要となる場合がある。このためにはポリエステルは下記構成および特性を満足することが好ましい。この場合、ポリエステルは少なくともアルミニウム元素、アルカリ土類金属元素、アルカリ金属元素およびリン元素を含んでなる事が好ましく、さらに以下の(1)～(4)の特性を有することが好ましい。

(1) $3 \leq Al \leq 200$ [式中、Alはポリエステル中のアルミニウム元素含有量(ppm)]

(2) $0.5 \leq A \leq 50$ [式中、Aはポリエステル中のアルカリ金属元素含有量(ppm)]

(3) $3 \leq AA \leq 200$ [式中、AAはポリエステル中のアルカリ土類金属元素含有量(ppm)]

(4) $0.10 \leq \text{リン元素} / \text{アルミニウム元素} + \text{アルカリ土類金属元素 (原子比)} \leq 2.0$

[式中、リン元素、アルミニウム元素およびアルカリ土類元素はポリエステル中の含有量]

また、

(5)ポリエステルの溶融比抵抗が $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であること、

が好ましく、加えて、

(6)ポリエステルの不溶なアルミニウム系異物が3500ppm以下であること、

が好ましく、さらには、

(7)ポリエステルの一軸延伸フィルムのヘイズ値が2.0%以下であること

、

が好ましい。

[0062]ポリエステルのアルミニウム元素含有量は5～100ppmがより好ましく、7～80ppmがさらに好ましく、10～60ppmがよりさらに好ましい。アルミニウム元素含有量が3

ppm未満では重縮合触媒活性が低下するので好ましくない。逆に、200ppmを超えた場合は、重縮合触媒活性が頭打ちになり、かつアルミニウム元素起因のポリエステルに不溶性の異物生成量が増大するので好ましくない。

ポリエステル中のアルカリ金属元素含有量は1〜40ppmがより好ましく、2〜30ppmがさらに好ましく、3〜20ppmがよりさらに好ましい。アルカリ金属元素含有量が0.5ppm未満ではポリエステルの熔融比抵抗の低下が少なくなり静電密着性が悪化する。さらに、副反応であるグリコール成分同士の縮合反応が増加し、例えば、グリコール成分としてエチレングリコールを用いた場合はジエチレングリコールの副生が増大する。該副反応の増大によりポリエステルの融点低下や熱酸化安定性等の品質低下が低下するので好ましくない。逆に、50ppmを超えた場合は、ポリエステルの熔融比抵抗の低下やグリコール成分同士の縮合反応の抑制効果が頭打ちになり、かつポリエステルの着色が増大し色調の低下が起こるので好ましくない。

ポリエステル中のアルカリ土類金属元素含有量は5〜160ppmがより好ましく、10〜120ppmがさらに好ましく、15〜100ppmがよりさらに好ましい。アルカリ土類金属元素含有量が3ppm未満ではポリエステルの熔融比抵抗の低下が少なくなり静電密着性が悪化するので好ましくない。逆に、200ppmを超えた場合は、ポリエステルの熱安定性等の安定性が低下したり、ポリエステルの着色が増大するので好ましくない。

リン元素／アルミニウム元素＋アルカリ土類金属元素(原子比)は0.15〜1.9がより好ましく、0.20〜1.8がさらに好ましく、0.25〜1.7がよりさらに好ましい。リン元素／アルミニウム元素＋アルカリ土類金属元素(原子比)が0.10未満ではポリエステルの重縮合触媒活性が低下するので好ましくない。一方、リン元素／アルミニウム元素＋アルカリ土類金属元素(原子比)が2.0を超えた場合は、ポリエステルの熔融比抵抗の低下が少なくなり静電密着性が悪化するので好ましくない。

[0063] ポリエステルの熔融比抵抗は $0.8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がより好ましく、 $0.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ がさらに好ましく、 $0.3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がよりさらに好ましい。ポリエステルの熔融比抵抗が $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ より高ければ、静電密着性が悪化し、キャスト速度が遅くなり生産性が悪くなる。ここで、熔融比抵抗とは、静電密着キャスト法におい

てピンナーブルの発生を抑制しながらキャストできる最高のキャスト速度、すなわち静電密着性と相関している。溶融比抵抗が低いポリマーほど、高速でキャストすることが可能となり、フィルム生産性の面から非常に重要である。

- [0064] 一軸延伸フィルムのヘイズ値は1.8%以下がより好ましく、1.6%以下がさらに好ましく、1.4%以下がよりさらに好ましい。

ヘイズ値が2%を超えた場合は、フィルムやボトル等の延伸を伴う成型により成型された成型体において透明性の高い成型体が得られないので好ましくない。

以上の構成および特性を同時に満足することにより、静電密着性に優れ、重縮合触媒起因の異物含有量の少なく透明性の高い成型体を得られ、さらに色調や安定性の良好なポリエステルが得られるので、例えば、例えば、包装用フィルム、工業用フィルム、光学用フィルム、磁気テープ用フィルム、写真用フィルム、缶ラミネート用フィルム、コンテナ用フィルム、熱収縮フィルム、ガスバリアフィルム、白色フィルム、易カットフィルム等の原料として好適に用いることができる。また、真空成形、圧空成形、型押し等により加工し、食品や雑貨用のトレイや容器、カップ、ブリストパック、電子部品のキャリアテープ、電子部品配送用トレイとして用いられるシートへの応用が可能である。

- [0065] 本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

ジカルボン酸としては、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不

飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2, 6-ナフタレンジカルボン酸を、得られるポリエステルの物性等の点で好ましく、必要に応じて他のジカルボン酸を構成成分とする。テレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸は全酸成分に対して、それぞれ70モル%以上であることが好ましく、さらには80モル%以上、特には90モル%以上であることが好ましい。

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

[0066] グリコールとしてはエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル

)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

これらのグリコールのうちエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。これら好ましいグリコールは全グリコール成分に対して、それぞれ70モル%以上であることが好ましく、さらには80モル%以上、特には90モル%以上であることが好ましい。

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

[0067] 本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体が特に好ましい。共重合体としては、上記繰り返し単位を60モル%以上、さらには70モル%以上含むものが好ましい。なお、テレフタル酸100モル%に対し、エチレングリコール30-85モル%に対して、1, 4-シクロヘキサンジメタノール30-15モル%の共重合体も好ましい。

本発明の方法に従ってポリエステル重合をした後に、このポリエステルから触媒を

除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステル熱安定性をさらに高めることができる。

[0068] ポリエステルの添加剤

本発明のポリエステル中には、有機系、無機系、及び有機金属系のトナー、ならびに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによって、ポリエステルの黄み等の着色をさらに優れたレベルにまで抑えることができる。また他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系等の酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、硫黄系、アミン系等の安定剤が使用可能である。

これらの添加剤は、ポリエステルの重合時もしくは重合後、あるいはポリエステルの成形時の任意の段階で添加することが可能であり、どの段階が好適かは化合物の特性やポリエステル成形体の要求性能に応じてそれぞれ異なる。

本発明のポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルは常法の熔融紡糸法により繊維を製造することが可能である。繊維においては、酸化チタン等の顔料を添加して、フルダル、セミダル繊維とする、スルホイソフタル酸塩などを共重合させ易染性とする、リン系モノマーを共重合させ難燃性を付与する、等の様々な技術が適用できる。

[0069] ポリエステルの用途

本発明のポリエステルは、ミネラルウォーター、ジュース、ワインやウイスキー等の飲料容器、ほ乳瓶、瓶詰め食品容器、整髪料や化粧品等の容器、住居および食器用洗剤容器等の中空成形体として好適に用いられる。

また、本発明のポリエステルは押し出し機からシート状物に押し出し、シートとすることもできる。このようなシートは、真空成形や圧空成形、型押し等により加工し、食品や雑貨用のトレイや容器、カップ、ブリスターパック、電子部品のキャリアテープ、電子部品配送用トレイとして用いる。また、シートは各種カードとして利用することもできる。

。

本発明のポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエステルは、未延伸フィルムまたは二軸延伸などの配向フィルムに用いることができる。フィルムでは滑り性を付与するため、シリカ等の粒子を添加することもできる。

[0070] ポリエステルフィルムは、好ましくは帯電防止性フィルム、易接着性フィルム、カード用、ダミー缶用、農業用、建材用、化粧材用、壁紙用、OHPフィルム用、印刷用、インクジェット記録用、昇華転写記録用、レーザービームプリンタ記録用、電子写真記録用、熱転写記録用、感熱転写記録用、プリント基板配線用、メンブレンスイッチ用、プラズマディスプレイ用、タッチパネル用、マスキングフィルム用、写真製版用、レントゲンフィルム用、写真ネガフィルム用、位相差フィルム用、偏光フィルム用、偏光膜保護(TAC)用、プロテクトフィルム用、感光性樹脂フィルム用、視野拡大フィルム用、拡散シート用、反射フィルム用、反射防止フィルム用、導電性フィルム用、セパレータ用、紫外線防止用、バックグランドテープ用などに用いられる。

このような中空成形体、シート、フィルムの製造の際には、製造工程で発生した廃棄樹脂や市場から回収されたポリエステル樹脂を混合することもできる。このようなリサイクル樹脂であっても、本発明のポリエステル樹脂は劣化が少なく、高品質の成型品を得ることができる。

さらには、中間層にポリビニルアルコールやポリメタキシリレンジアミンアジペートなどのガスバリア性樹脂層、遮光性樹脂層やリサイクルポリエステル層を設けた多層構造をとることも可能である。また、蒸着やCVD(ケミカルベーパーデポジット)等の方法を用いて、アルミニウムなどの金属や酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム／酸化ケイ素二元系、ダイヤモンド状カーボン等の層で被覆することも可能である。また、中空成形体やシートでは結晶性を上げるため、ポリエチレンを初めとする他の樹脂やタルク等の無機核剤を添加することもできる。

[0071] 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、評価法は以下の方法で実施した。

(1) アルミニウム化合物の水に対する不溶分量測定法

200rpmで攪拌した室温の純水1500mlにアルミニウム化合物30gを添加し、室温

で6時間攪拌を続ける。引き続き液温を95℃に加温し、同温度で更に3時間攪拌を続行しアルミニウム化合物を溶解させた。得られた溶液を室温になるまで放冷し、孔径0.2 μmのセルロースアセテート製のメンブレンフィルター(Advantec社製セルロースアセテートタイプメンブレンフィルター、品名:C020A047A)で濾過し、50mlの純水で洗浄した。得られた不溶分を濾過したフィルターを60℃の真空乾燥器で12時間乾燥し不溶分重量(W)を求めた。アルミニウム化合物の水に対する不溶分量は下記式で算出した。アルミニウム化合物が水溶液の場合は、水溶液の一部を採取し、該水溶液を蒸発乾固することにより水溶液中の固形分を測定し、該固形分をアルミニウム化合物重量として水溶液中のアルミニウム化合物濃度を求め、水溶液中のアルミニウム化合物量が30gとなる量の水溶液を濾過することにより求めた。該水溶液の場合は、水溶液中のアルミニウム化合物濃度が2質量%より濃い場合は、2質量%になるように純水を加えアルミニウム希釈して濾過を行った。該希釈は上記の固形アルミニウム化合物の溶解と同じ条件で行った。なお、上記操作はクリーンベンチ中で実施した。

$$\text{不溶分量(ppm)} = [W(\text{mg}) / 30000(\text{mg})] \times 10^6$$

(2) アルミニウム化合物エチレングリコール溶液のNMRスペクトルの測定法

下記方法でアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液のNMRスペクトルを測定した。

試料:アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液(濃度:アルミニウム元素量として2.65g/l)

装置:フーリエ変換核磁気共鳴装置(BRUKER製AVANCE500)

測定溶液:試料80容量部に対して20容量部の重水素化ジメチルスルホキシドを添加

²⁷Al共鳴周波数:130.33MHz

検出パルスのフリップ角:90°

データ取り込み時間:1.0秒

遅延時間:1.0秒

プロトンデカップリング:実施せず

積算回数 : 500〜1000回

測定温度 : 室温

一方、塩化アルミニウム・六水和物 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.3ミリモル/lの重水溶液を上記の条件で測定したときのピーク積分値を基準の1.0とし、上記方法で測定されるアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液の−15〜30ppmに現れるピーク積分値の比で表示した。

(3) アルミニウム化合物とリン化合物との混合溶液のNMRスペクトルの測定法

装置: フーリエ変換核磁気共鳴装置 (BRUKER製AVANCE500)

測定溶液: 試料80容量部に対して20容量部の重水素化ジメチルスルホキシドを添加。

^{31}P 共鳴周波数 : 202.47MHz

検出パルスのフリップ角: 45°

データ取り込み時間: 2.0秒

遅延時間 : 0.5秒

プロトンデカップリング: プロトン完全デカップリング

積算回数 : 2000〜10000回

測定温度 : 室温

[0072] (4) オリゴマーの酸価AVoの測定

オリゴマーを乾燥に呈すことなくハンディーミル(粉砕器)にて粉砕した。試料1.00gを精秤し、ピリジン20mlを加えた。沸石を数粒加え、15分間煮沸還流し溶解させた。煮沸還流後直ちに、10mlの純水を添加し、室温まで放冷した。フェノールフタレインを指示薬としてN/10-NaOHで滴定した。試料を入れずにブランクも同じ作業を行う。なお、オリゴマーがピリジンに溶解しない場合は、ベンジルアルコール中で行った。下記式に従って、AVo(eq/ton)を算出する。

$$\text{AVo} = (\text{A} - \text{B}) \times 0.1 \times f \times 1000 / \text{W}$$

(A=滴定数(ml), B=ブランクの滴定数(ml), f=N/10-NaOHのファクター, W=試料の重さ(g))

(5) オリゴマーの水酸価OHVoの測定

オリゴマーを乾燥に呈することなくハンディミル(粉碎器)にて粉碎した。試料0.50gを精秤し、アセチル化剤(無水酢酸ピリジン溶液0.5モル/L)10mlを加え、95℃以上の水槽に90分間浸漬した。水槽から取り出した直後、純水10mlを添加し室温まで放冷した。フェノールフタレインを指示薬としてN/5-NaOH-CH₃OH溶液で滴定した。試料を入れずにブランクも同じ作業を行う。なお事前に、N/10-塩酸20mlをフェノールフタレインを指示薬としてN/5-NaOH-CH₃OH溶液で滴定し、該溶液のファクター(F)を下記式に従い求めておく。

$$F = 0.1 \times f \times 20 / a$$

(f=N/10-塩酸のファクター、a=滴定数(ml))

下記式に従って、OHVo(eq/ton)を算出する。

$$\text{OHVo} = \{ (B-A) \times F \times 1000 / W \} + \text{AVo}$$

(A=滴定数(ml), B=ブランクの滴定数(ml), F=N/5-NaOH-CH₃OH溶液のファクター, W=試料の重さ(g))

[0073] (6) 固有粘度(IV:dl/g)

熔融重縮合および固相重縮合で得られたそれぞれのポリエステルペレット(長さ約3mm、直径約2mm、シリンダー状)を、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの6/4(重量比)混合溶媒に80~100℃で数時間かけ溶解し、ウベローデ粘度計を用いて、温度30℃で測定した。濃度は、4g/lを中心にして何点か測定し、常法に従ってIVを決定した。

(7) 色調

ポリエステル樹脂チップ(長さ約3mm、直径約2mm)を用い、色差計(東京電色社製:モデルND-1001DP)を使用してハンターのL値およびb値を測定した。

(8) ポリエステル中のジエチレングリコール(DEG)の定量

ポリエステル0.1gをメタノール2ml中で250℃で加熱分解した後、ガスクロマトグラフィ法により分離定量した。

(9) Tc1の測定

島津製作所製DSC50を用いて測定した。ポリエステル10.0mgをアルミ製のパンに入れ、窒素雰囲気下、室温から20℃/分の昇温速度で300℃まで加熱し、300℃

に達してから3分間保持した後即座にパンを取り出し、液体窒素中でクエンチした。表面に付着している液滴をエアースプレーでエアを吹き付け除去した。その後、試料の入ったアルミ製のパンを再度20℃/分の昇温速度で、25℃から300℃まで加熱し、昇温時結晶化温度(T_c1)を求めた。発熱ピークの極大部分の温度を T_c1 とした。

(10) ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物の評価法

熔融重縮合上りのポリエステルペレット30gおよびパラクロフェノール／テトラクロロエタン(3／1:重量比)混合溶液300mlを攪拌機付き丸底フラスコに投入し、該ペレットを混合溶液に100～105℃、2時間で攪拌・溶解した。該溶液を室温になるまで放冷し、直径47mm／孔径1.0 μ mのポリテトラフルオロエチレン製のメンブレンフィルター(Advantec社製PTFEメンブレンフィルター、品名:T100A047A)を用い、全量を0.15MPaの加圧下、有効ろ過直径37.5mmで異物をろ別した。ろ過終了後、ろ液を引き続き300mlのクロロホルムを用い洗浄し、次いで、30℃で一昼夜減圧乾燥した。該メンブレンフィルターのろ過面を走査型蛍光X線分析装置(RIGAKU社製、ZSX100e、Rh管球4.0kW)でアルミニウム元素量を定量した。定量はメンブレンフィルターの中心部の直径30mmの部分について行った。なお、該蛍光X線分析法の検量線が既知のポリエチレンテレフタレート樹脂を用いて求め、見掛けのアルミニウム元素量をppmで表示した。測定はX線出力50kV-70mAで分光結晶としてペンタエリスリトール、検出器としてPC(プロポーションナルカウンター)を用い、PHA(波高分析器)100-300の条件で実施した。検量線用ポリエチレンテレフタレート樹脂中のアルミニウム元素量は、高周波誘導結合プラズマ発光分析法で定量した。

本発明においては、上記評価法で測定したポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量は見掛けのアルミニウム元素量として3500ppm以下が好ましく、より好ましくは2000ppm、さらに好ましくは1000ppm以下である。該異物が見掛けのアルミニウム元素量として3500ppmを超えた場合は、ポリエステルに不溶性の微細な異物含有量が多くなり、例えば、フィルムやボトルなどの成型体として成型した場合に、該成型体のヘイズの悪化、重合工程や成型工程でのポリエステルのろ過時のフィルター詰まりが多くなるという課題に繋がり好ましくない。

[0074] (11) アルカリ金属量の定量方法

ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、0.5規定塩酸溶液で抽出し、原子吸光分析で求め、重量％で表した。なお、積層フィルムの場合は、各層を削り取るなどして、分離して求めた。

(12) リン、アルミニウムおよびアルカリ土類金属素量の定量方法

厚みが5mm、内径50mmのステンレス製円形リング中でポリエステルの融点+20℃に加熱して溶融させてサンプルピスを作成し、蛍光X線分析により、元素量を求め、ppmで表示した。なお、量の決定の際にはあらかじめ各元素量既知のサンプルから求め検量線を使用した。

(13) ポリマー溶融比抵抗 (ρ_i)

275℃で溶融したポリエステル中に2枚の電極板を置き、120Vの電圧を印加した時の電流値(i_0)を測定し、比抵抗値 ρ_i を次式により求める。

$$\rho_i (\Omega \cdot \text{cm}) = A / l \times V / i_0$$

ここで、 A = 電極面積 (cm^2)、 l = 電極間距離 (cm)、 V = 電圧 (V) である。

(14) 一軸延伸フィルムのヘイズ値

ポリエステル樹脂を真空下、130℃で12時間乾燥し、ヒートプレス法で $1000 \pm 10 \mu\text{m}$ のシートを作成。ヒートプレス温度、圧力および時間はそれぞれ320℃、100kg/cm²Gおよび3秒とした。プレス後シートは水中に投入し急冷却した。得られたシートをバッチ式延伸機 (T. M. LONG CO., INC 製、FILM STRETCHER) で3.5倍に一軸延伸し $300 \pm 20 \mu\text{m}$ の一軸延伸フィルムを得た。延伸温度はブロー温度95℃/プレート温度100℃とした。また、延伸速度は1.5万%/分で行った。得られた一軸延伸フィルムのヘイズをJIS-K7136に準拠し、ヘイズメータ (日本電色工業株式会社製、300A) を用いて測定した。なお、測定は5回行い、その平均値を求めた。ヘイズ値はフィルム厚み $300 \mu\text{m}$ の換算値で表示した。

[0075] (15) 中空成形体の成形

ポリエステルの脱湿窒素を用いた乾燥機で乾燥し、各機製作所製M-150C (DM) 射出成型機により樹脂温度295℃でプリフォームを成形した。このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた後、コーポプラスト社製LB-01E延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約140℃に設定し

た金型内で約7秒間熱固定し、1500ccの中空成形体(胴部は円形)を得た。

(16) 中空成形体の透明性評価

上記(2)の方法で成形加工して得た中空成形体の透明性評価を、次に示すような目視による3段階評価法を用いて評価した。

○:透明性に優れている。

△:透明性にやや劣る。

×:透明性に劣る。

[0076] (アルミニウム化合物の調製例1)

塩基性酢酸アルミニウム(ヒドロキシアルミニウムジアセテート;Aldrich社製、水に対する不溶分量400ppm)の20g/l水溶液に対して等量(容量比)のエチレングリコールとともにフラスコに仕込み、室温で6時間攪拌した後、減圧(133Pa)下、70〜90℃で数時間攪拌しながら系から水を留去し、20g/lのアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液を調製した。

(リン化合物の調製例1)

リン化合物として(化39)で表されるIrganox1222(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)をエチレングリコールとともにフラスコに仕込み、窒素置換下攪拌しながら液温160℃で12時間加熱し、30g/lのリン化合物のエチレングリコール溶液を調製した。

[0077] (アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例1)

上記アルミニウム化合物の調製例1および上記リン化合物の調整例1で得られたそれぞれのエチレングリコール溶液をフラスコに仕込み、アルミニウム原子とリン原子がモル比で1:2となるように室温で混合し、1日間攪拌して触媒溶液を調製した。

(アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例2)

上記アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液/リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例1で得たものをフラスコに仕込み、窒素置換下攪拌しながら、160℃に昇温し、そのまま30分間維持した後、約40℃まで冷却しポリエステル用

重合触媒とした。

(アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液／リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例3)

リン化合物の調製例1の方法で調製したリン化合物の溶液にアルミニウムアセチルアセトネートをアルミニウム原子とリン原子がモル比で1:2となるようにフラスコに仕込み、窒素置換下撹拌しながら、100℃で1時間加熱して触媒溶液を調製した。

(アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液／リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例4)

上記アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液／リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例1で得たものをフラスコに仕込み、窒素置換しないで撹拌しながら、160℃に昇温し、そのまま30分間維持した後、約40℃まで冷却しポリエステル用重合触媒とした。

[0078] (実施例A-1)

撹拌機付き2リットーステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下250℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を行いエステル化率が約95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHET混合物という)を得た。このBHET混合物に重縮合触媒として、上記“アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液／リン化合物のエチレングリコール溶液の混合物の調製例1”の重合触媒を用い、ポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子およびリン原子としてそれぞれ0.014モル%および0.028モル%になるように加え、次いで、窒素雰囲気下、常圧にて250℃で10分間撹拌した。その後、60分間かけて280℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として、さらに280℃、13.3Paで重縮合反応を実施した。放圧に続き、微加圧下のレジン冷水にストランド状に吐出して急冷し、その後20秒間冷水中で保持した後、カティングして長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のペレットを得た。重縮合反応に要した時間(重合時間)と得られたポリエステルのIVを表1に示す。

熔融重合で得られたポリエステルペレットを、減圧乾燥(13. 3Pa以下、80℃、12時間)した後、引き続き結晶化处理(13. 3Pa以下、130℃、3時間、さらに、13. 3Pa以下、160℃、3時間)を行った。放冷後のこのポリエステルペレットを固相重合反応器内で、系内を13. 3Pa以下、215℃に保ちながら固相重合を行い、IVが0. 78dl/gのポリエステルペレットを得た。次いで、上記の(2)、(3)および(4)記載の方法による、中空成形体の透明性および異物の評価結果を表1に示す。

(実施例A-2～9、比較例A-1, 2)

表1に示す条件以外は実施例A-1と同様にして行った。

なお、実施例6は重縮合触媒として更に、酢酸マグネシウム四水和物の50g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してマグネシウム原子として0. 01mol%加え、比較例2は、Al系触媒を用いず、重縮合触媒として三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として0. 04mol%となるように加えた。

表1

例	触媒添加量 (mol%)	リン化合物 種	触媒調整 例No [*]	重合時間 (分)	IV (dl/g)	中空成形体 透明性	Al系異物 Al(ppm)
実施例A-1	Al/P=0.014/0.028	化39	1	80	0.62	○	350
実施例A-2	Al/P=0.014/0.028	化39	2	75	0.61	○	370
実施例A-3	Al/P=0.014/0.028	化21	1	76	0.60	○	450
実施例A-4	Al/P=0.014/0.028	化24	1	77	0.61	○	280
実施例A-5	Al/P=0.014/0.028	化25	1	75	0.61	○	510
実施例A-6	Al/P/Mg =0.014/0.028/0.01	化39	1	63	0.62	○	450
実施例A-7	Al/P=0.021/0.042	化39	1	62	0.60	○	2700
実施例A-8	Al/P=0.014/0.028	化39	3	69	0.62	○	570
実施例A-9	Al/P=0.014/0.028	化39	4	77	0.62	○	1100
比較例A-1	Al/P=0.014/0.028	化39	—	76	0.61	○	3800
比較例A-2	Sb=0.04	—	—	67	0.60	△	—

^{*})アルミニウム化合物溶液およびリン化合物溶液の混合物の調整例Noを示す。

[0079] (実施例B-1, 2, 3, 6, 7, 8および参考例B-1, 2)

(1) 重縮合触媒溶液の調製

(リン化合物のエチレングリコール溶液の調製)

窒素導入管、冷却管を備えたフラスコに、常温常圧下、エチレングリコール2. 0リットルを加えた後、窒素雰囲気下200rpmで攪拌しながら、リン化合物(化39)の200gを加えた。さらに2. 0リットルのエチレングリコールを追加した後、ジャケット温度の設定を196℃に変更して昇温して、内温が185℃以上になった時点から60分間還流

下で攪拌した。その後加熱を止め、直ちに溶液を熱源から取り去り、窒素雰囲気下を保ったまま、30分以内に120℃以下まで冷却した。得られた溶液中のIrganox1222のモル分率は40%、Irganox1222から構造変化した化合物のモル分率は60%であった。

(アルミニウム化合物の水溶液の調製)

冷却管を備えたフラスコに、常温常圧下、純水5.0リットルを加えた後、200rpmで攪拌しながら、塩基性酢酸アルミニウム200gを純水とのスラリーとして加えた。さらに全体として10.0リットルとなるよう純水を追加して常温常圧で12時間攪拌した。その後、ジャケット温度の設定を100.5℃に変更して昇温して、内温が95℃以上になった時点から3時間還流下で攪拌した。攪拌を止め、室温まで放冷し水溶液を得た。

(乳酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製)

乳酸アルミニウムを用いて67g/lの水溶液を常温で調製した。得られた乳酸アルミニウムの水溶液にエチレングリコールを加え、約100℃で加熱することで水を留去し、約29g/lのエチレングリコール溶液を得た。

(アルミニウム化合物の水／エチレングリコール混合溶液の調製)

前記アルミニウム化合物の水溶液に対し、該水溶液／エチレングリコール＝2／3(体積比)となるようにエチレングリコールを添加し十分に混合して、アルミニウム化合物の水／エチレングリコール混合溶液を得た。

[0080] (ポリエステル为重縮合)

高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒として上記方法で調製した塩基性酢酸アルミニウムの水／エチレングリコール混合溶液とリン化合物のエチレングリコール溶液をそれぞれ別個の供給口より、ポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.021mol%およびリン原子として0.028mol%になるように加えて、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で15分間攪拌した。次いで55分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて66.5Pa(0.5Torr)としてさらに275℃、66.5Paで130分間重縮合反応を行った。得られたPETの特性を表2に示す。

(実施例B-4、5、9、10および参考例B-3、4)

[0081] (アルミニウム化合物の水溶液)

冷却管を備えたフラスコに、常温常圧下、純水5.0リットルを加えた後、200rpmで攪拌しながら、上記評価法で評価した水に対する不溶分量が2600ppmである塩基性酢酸アルミニウムの200gを純水とのスラリーとして加えた。さらに全体として10.0リットルとなるよう純水を追加して常温常圧で12時間攪拌した。その後、ジャケット温度の設定を100.5℃に変更して昇温し、内温が95℃以上になった時点から3時間還流下で攪拌した。攪拌を止め、室温まで放冷した。なお、アルミニウム化合物の水/エチレングリコール混合溶液は実施例B-1の場合と同様に行った。

(エステル化反応および重縮合)

攪拌機付き2リッターステンレス製オートクレーブにPETボトルの化学回収で得られた高純度BHETと高純度テレフタル酸を仕込んでエステル化反応を実施した。エステル化反応は255℃で行った。高純度BHETと高純度テレフタル酸の仕込み比を調整しポリエステルオリゴマーを得た。該オリゴマーに上記方法で調製したアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液をポリエステルオリゴマー中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.021モル%となるように添加した後、最終生成オリゴマーの酸価AV_oが300〜950eq/tonでオリゴマーの全末端基に対するOHV%が65±5%になるように、さらに高純度BHETあるいは高純度テレフタル酸を追加添加し255℃で再エステル化反応を実施した。得られたエステル化反応生成物に実施例1において調製したリン化合物のエチレングリコール溶液をポリエステルオリゴマー中の酸成分に対してリン原子として0.028モル%を添加し、同温度で10分間攪拌した。次いで、重縮合系の温度を順次上昇し、圧力を順次低下させ最終的に280℃、13.3Pa(0.1Torr)で重縮合を実施しポリエチレンテレフタレートを得た。アルミニウム化合物添加時のポリエステルオリゴマーの酸価AV_o、水酸基価OHV_oおよび得られたポリエチレンテレフタレートの特性値を表2に示す。

表2

	実施例 B-1	実施例 B-2	参考例 B-1	実施例 B-3	参考例 B-2	実施例 B-4	実施例 B-5	参考例 B-3	参考例 B-4
Al化合物	塩基性 酢酸Al	塩基性 酢酸Al	塩基性 酢酸Al	乳酸Al	乳酸Al	塩基性 酢酸Al	塩基性 酢酸Al	塩基性 酢酸Al	塩基性 酢酸Al
Al化合物の水に対する 不溶分量 (ppm)	600	150	3000	1010	1700	2600	2600	2600	2600
Al化合物添加時のオリ ゴマー特性(eq/ton)	AV ₀ OHV ₀	*1 *2	*1 *2	*1 *2	*1 *2	3250 1480	4050 1250	834 1038	743 1192
IV (dl/g)	0.58	0.60	0.57	0.61	0.61	0.60	0.59	0.59	0.60
色調 (L値)	65.1	65.2	64.5	66.0	66.0	57.0	56.8	57.4	57.1
色調 (b値)	3.3	3.4	3.5	3.8	3.9	0.1	0.1	0.0	0.02
ポリエステルに不溶なAl系異物 (ppm)	810	350	6800	1300	5800	650	600	4100	6020
一軸延伸フィルムのヘイズ値 (%)	0.8	0.6	3.5	1.1	3.0	0.8	0.7	2.3	3.1
	実施例 B-6	実施例 B-7	実施例 B-8	実施例 B-9	実施例 B-10				
Al化合物	塩基性 酢酸Al	塩基性 酢酸Al	乳酸Al	塩基性 酢酸Al	塩基性 酢酸Al				
Al化合物の水に対する	550	160	1100	2600	2600				
Al化合物添加時のオリ ゴマー特性(eq/ton)	AV ₀ OHV ₀	*1 *2	*1 *2	3300 1520	4020 1240				
IV (dl/g)	0.59	0.61	0.60	0.61	0.59				
色調 (L値)	55.0	55.3	56.0	57.0	56.5				
色調 (b値)	0.2	0.3	0.6	0.1	0.1				
ポリエステルに不溶なAl系異物	790	400	1400	600	550				
一軸延伸フィルムのヘイズ値	0.8	0.5	1.2	0.8	0.7				

*1: 200~300と考えられるが未測定

*2: 6000~8000と考えられるが未測定

[0082] (実施例C-1)

(1) 重縮合触媒溶液の調製

(リン化合物のエチレングリコール溶液の調製およびアルミニウム化合物の水溶液の調製)

実施例B-1と同様に行った。

(アルミニウム化合物のエチレングリコール混合溶液の調製)

上記方法で得たアルミニウム化合物水溶液に等容量のエチレングリコールを加え、室温で30分間攪拌した後、内温80~90℃にコントロールし、徐々に減圧して、到達27hPaとして、数時間攪拌しながら系から水を留去し、20g/lのアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液を得た。得られた溶液のNMRスペクトルを図1に示す。得られたアルミニウム溶液の²⁷Al-NMRスペクトルのピーク積分値比は2.2であった。

(2) エステル化反応および重縮合

2基の連続エステル化反応槽および3基の重縮合反応槽よりなり、かつ第2エステル化反応槽から第1重縮合反応槽への移送ラインに高速攪拌器を有したインラインミキサーが設置された連続式ポリエステル製造装置に高純度テレフタル酸1質量部に対してエチレングリコール0.45質量部とを混合して調製されスラリーを連続的に供

給し第1エステル化槽が反応温度250℃、0.1MPa、第2エステル化反応槽が250℃、0.1MPaで第1と第2エステル化反応槽における反応時間を調整し、かつ、第2エステル化反応槽にエチレングリコールを投入しポリエステルオリゴマーを得た。第1エステル化反応槽出口のオリゴマーのAV_oおよびOHV_oはそれぞれ1600eq/tonおよび1400eq/tonであった。第2エステル化反応槽出口のオリゴマーのAV_oおよびOHV_oはそれぞれ650eq/tonおよび1520eq/tonであり、OHV%は70モル%であった。該オリゴマーを3基の反応槽よりなる連続重縮合装置に連続的に移送すると共に、該移送ラインに設置されたインラインミキサーに上記方法で調製したアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液およびリン化合物のエチレングリコール溶液をそれぞれポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子およびリン原子として0.015モル%および0.036モル%となるように攪拌式のミキサーで攪拌(予備混合)しながら連続的に添加し、初期重縮合反応器が265℃、0.009MPa、中期重縮合反応器が265〜275℃、0.0007MPa、最終重縮合反応器が270〜280℃、0.0000133MPaで重縮合しIV0.62のPETを得た。得られたPETの特性値を表3に示す。なお、上記攪拌式ミキサー出口のアルミニウム化合物溶液とリン化合物溶液との混合液のNMRスペクトルにはアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液と混合する前のリン化合物のエチレングリコール溶液のスペクトルには存在しない5〜24ppmの範囲にブロードなピーク(配位ピークと称する)が観察された。該配位ピークの積分値はアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液と混合する前のリン化合物のエチレングリコール溶液のNMRスペクトルに存在する25〜27ppm付近に観察される水酸基が結合したリン原子のNMRスペクトルピークの積分値に対して45%であった。

(実施例C-2、4、参考例C-1、2)

表3に記載された条件以外は実施例C-1と同様にして行った。なお、参考例C-1のアルミニウム化合物のエチレングリコール混合溶液のNMRスペクトルは図2に示す通りであり、積分比0.19であった、また、参考例C-1の上記攪拌式ミキサー出口のアルミニウム化合物溶液とリン化合物溶液との混合液のNMRスペクトルは図4に示す通り、配位ピークはほとんど観測されなかった。

[0083] (実施例C-3)

(重縮合触媒溶液の調製)

実施例1の方法で調製したアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液とリン化合物のエチレングリコール溶液をアルミニウム原子とリン原子がモル比で1:2.40になるような量比で室温にて30分攪拌混合して重縮合触媒溶液を得た。上記のリン化合物のエチレングリコール溶液および重縮合触媒溶液のNMRスペクトルを測定した。重縮合触媒溶液のNMRスペクトルにはアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液と混合する前のリン化合物のエチレングリコール溶液のスペクトルには存在しない5〜24ppmの範囲にブロードなピーク(配位ピークと称する)が観察された。スペクトルを図3に示す。該配位ピークの積分値はアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液と混合する前のリン化合物のエチレングリコール溶液のNMRスペクトルに存在する25〜27ppm付近に観察される水酸基が結合したリン原子のNMRスペクトルピークの積分値に対して50%であった。得られた混合溶液は20〜35℃の雰囲気中で保存した。

(ポリエステルの重縮合)

実施例C-1と同様の方法において、上記方法で調製し、約1ヶ月間保存された重縮合触媒溶液をインラインミキサーに連続して供給するように変更する以外は、実施例1と同様の方法で実施例3のPETを得た。得られたPETの特性を表3に示す。

実施例C-1〜3および比較例C-1〜3で得られたPETを常法により固相重縮合しIV0.75dl/gとし、脱湿空気を用いた乾燥機で乾燥し、各機製作所製M-150C(DM)射出成型機により樹脂温度295℃でプリフォームを成形した。このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で90秒間加熱結晶化させた後、コーポプラスチック社製LB-01E延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約150℃に設定した金型内で約7秒間熱固定し、2000ccの中空成形体(胴部は円形)を得た。得られた中空成形体に90℃の温湯を充填し、キャッピング機によりキャッピングをしたあと容器を倒し放置後、内容物の漏洩を調べた。また、キャッピング後の口栓部の変形状態も調べた。また、プリフォーム口栓部の天面から試料を採取し密度を測定し、赤外線加熱によるプリフォーム口栓部の密度を評価した。なお、密度は密度偏差

硝酸カルシウム／水混合溶液の密度勾配ラインで30℃で測定した。また、中空成形体のヘイズは、中空成形体の胴部(肉厚約0.45mm)より試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメーター、modelNDH2000で測定した。評価結果を表3に示す。

表3

	実施例C-1	実施例C-2	実施例C-3	参考例C-1	参考例C-2	実施例C-4
Al化合物のエチレングリコール溶液の調整条件	減圧 80-90℃	減圧 95-105℃	減圧 80-90℃	常圧 140-160℃	減圧 80-90℃	減圧 95-105℃
触媒添加時の混合の有無	添加直前 予備混合	添加直前 予備混合	予備混合 (20~35℃、 一ヶ月保存)	添加直前 予備混合	個別添加 (予備混合 なし)	添加直前 予備混合
触媒添加位置	インライン ミキサー	インライン ミキサー	インライン ミキサー	第2エステル 化反応器	インライン ミキサー	第2エステル 化反応器
²⁷ Al-NMR (強度比)	2.2	0.85	2.2	0.18	2.2	0.85
³¹ P-NMR (%)	45	22	50	<1	45	22
IV (dl/g)	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
色調 (L値)	57.4	56.1	57	56.9	57.1	57.5
色調 (b値)	0.3	0.2	0.1	0	0.2	0.2
T _g 1 (°C)	166	167	137	140	167	140
ポリエステルに不溶な Al系異物(ppm)	420	1350	400	5500	4500	1100
一軸延伸フィルムの ヘイズ値(%)	0.7	1.1	0.7	3	2.5	2.1
栓部の密度(g/cm ³)	1.378	1.378	1.377	1.397	1.379	1.398
栓部変形	無し	無し	無し	有り	無し	有り
内容物の漏洩	無し	無し	無し	有り	無し	有り
ヘイズ (%)	0.6	1.3	0.6	4.5	4.2	3.2

[0084] (実施例D-1)

(1) 重縮合触媒溶液の調製

(リン化合物のエチレングリコール溶液の調製およびアルミニウム化合物の水溶液の調製)

実施例B-1と同様に行った。

(アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液の調製)

上記方法で得たアルミニウム化合物水溶液に等容量のエチレングリコールを加え、室温で30分間攪拌した後、内温95~105℃にコントロールし、徐々に減圧して、到達27hPaとして、数時間攪拌しながら系から水を留去し、20g/lのアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液を得た。得られたアルミニウム溶液の²⁷Al-NMRスペクトルのピーク積分値比は0.85であった。

(重縮合触媒溶液の調製)

実施例C-3と同様に行った。

(マグネシウム化合物およびナトリウム化合物溶液の調製)

それぞれ酢酸マグネシウム4水塩および酢酸ナトリウムを50g/lおよび10g/lの濃度でエチレングリコールに溶解し、溶液化した。

(2) エステル化反応および重縮合

2基の連続エステル化反応器および3基の重縮合反応器よりなる連続式ポリエステル製造装置に高純度テレフタル酸1質量部に対してエチレングリコール0.4質量部とを混合して調製されスラリーを連続的に供給し第1エステル化槽が反応温度250℃、0.1MPa、第2エステル化反応器が255℃、0.1MPaで反応し低次縮合物を得た。該低次縮合物生成物を3基の反応器よりなる連続重縮合装置に連続し移送し、初期重合反応器が、265℃、0.009MPa、中期重合反応器が、270℃、0.0007MPa、最終重合反応器が、272℃、0.0000133MPaで実施しIV0.61のPETを得た。なお、第2エステル化反応器に前記方法で調製したアルミニウム化合物とリン化合物とよりなる混合溶液、マグネシウム化合物溶液およびナトリウム化合物溶液をそれぞれPETに残存する量として表4に示す量になるように添加した。得られたPETの評価結果を表4に示す。本実施例で得られたPETは、ポリマーの溶融比抵抗が低く静電密着性に優れており、かつポリエステルに対して不溶性の異物量が少なく一軸延伸フィルムへのヘイズが低い。さらに、DEG含有量が低く色調も良好である。従って、例えばフィルムやシート製造の原料として高品質であった。これらの結果を表4に示す。

[0085] (実施例D-2〜8)

PET中の各元素量がそれぞれ表4に示す量になるようにそれぞれの化合物の供給量を変更する以外は、実施例D-1と同様に行った。

(実施例D-9)

第2エステル化反応槽から第1重縮合反応槽への移送ラインに高速攪拌器を有したインラインミキサーを設置し、アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液とリン化合物のエチレングリコール溶液を混合液の供給場所を、上記インラインミキサーに変更する以外は、実施例D-1と同様にして行った。

[0086] (参考例D-1)

アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液の調製を常圧下、液温150〜170℃で水を留去するように変更する以外は、実施例D-1と同様にして行った。得られたPETは各特性に劣るだけでなく、重縮合時間が実施例1に比べ約1.5倍になった。結果を表5に示す。

(参考例D-2)

アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液とリン化合物のエチレングリコール溶液を混合することなく、それぞれ別個の供給口より第2エステル化反応器に連続して供給するように変更する以外は、実施例D-1と同様にして行った。結果を表5に示す。

(参考例D-3〜6)

PET中のアルミニウム元素、マグネシウム元素、ナトリウム元素およびリン元素量が、それぞれ表5に示す量になるようにそれぞれの化合物の供給量を変更する以外は、実施例1と同様にして行った。結果を表5に示す。

表4

	実施例 D-1	実施例 D-2	実施例 D-3	実施例 D-4	実施例 D-5	実施例 D-6	実施例 D-7	実施例 D-8	実施例 D-9
²⁷ Al-NMR (強度比)	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
³¹ P-NMR (%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Al元素量 (ppm)	30	30	30	30	30	21	21	21	30
P (ppm)	70	47	70	70	70	49	60	60	70
Mg (ppm)	60	60	20	35	100	60	60	60	60
Na (ppm)	10	10	10	10	10	10	5	20	10
P/(Al+Mg) (原子比)	0.6	0.4	1.2	0.9	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6
IV (dl/g)	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61
色調 (L値)	57.0	57.5	58.0	57.3	57.5	57.3	58.0	57.0	57.5
色調 (b値)	1.3	1.2	1.1	1.1	1.2	1.2	1.1	1.3	1.1
ρ_i ($1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)	0.28	0.26	0.80	0.36	0.15	0.21	0.28	0.20	0.25
静電密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
DEG (mol%)	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	2.3	1.9	1.8
ポリエステルに不溶な Al系異物 (ppm)	450	1300	400	1100	450	450	450	450	450
一軸延伸フィルムの ヘイズ値 (%)	0.3	0.6	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

表5

	参考例 D-1	参考例 D-2	参考例 D-3	参考例 D-4	参考例 D-5	参考例 D-6
²⁷ Al-NMR (強度比)	0.18	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
³¹ P-NMR (%)	<1	—	50	50	50	50
Al元素量(ppm)	30	30	30	30	30	30
P (ppm)	70	70	70	70	5	206
Mg (ppm)	60	60	<1	60	60	60
Na (ppm)	10	10	10	<1	10	10
P/(Al+Mg) (原子比)	0.6	0.6	1.1	0.6	0.05	1.9
IV (dl/g)	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61
色調 (L値)	57.3	57.0	57.5	57.3	56.5	57.5
色調 (b値)	1.8	1.3	0.8	1.0	4.0	0.6
ρ_i ($1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)	0.27	0.27	5.00	1.10	0.50	2.30
静電密着性	良好	良好	不良	不良	良好	不良
DEG (mol%)	2	2	1.8	3.5	1.9	2.1
ポリエステルに不溶な Al系異物(ppm)	6000	3200	850	480	8000	470
一軸延伸フィルムの ヘイズ値(%)	3.3	1.7	0.8	0.3	3.8	0.3

[0087] 本発明により、欠点を有するアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物およびチタン化合物を触媒主成分として含まず、触媒金属成分としてアルミニウム化合物を用いた、色調や熱安定性に優れかつ成形品の透明性に優れ、特に異物の少なく、超微細繊維、光学用の高透明なフィルムあるいは超高透明な成型体等の分野においてその特徴を発揮することができるポリエステルが得られる。さらに、本発明により、このようなポリエステルを提供することのできる活性の高いポリエステル重合触媒、および、これを用いたポリエステルの製造方法が得られる。

請求の範囲

- [1] アルミニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、リン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる重縮合触媒の存在下で製造したポリエステルにおいて、ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物が3500ppm以下であることを特徴とするポリエステル。
- [2] アルミニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、リン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる重縮合触媒の存在下で製造したポリエステルにおいて、一軸延伸フィルムのヘーズ値が2%以下であることを特徴とするポリエステル。
- [3] 一軸延伸フィルムのヘーズ値が2%以下であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル。
- [4] ポリエステルがポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載のポリエステル。
- [5] 昇温時結晶化温度が150℃以上であることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載のポリエステル。
- [6] 少なくともアルミニウム元素、アルカリ土類金属元素、アルカリ金属元素およびリン元素を含んでなり、下記特性を有することを特徴とするポリエステル。
- (1) $3 \leq Al \leq 200$
[式中、Alはポリエステル中のアルミニウム元素含有量(ppm)]
- (2) $0.5 \leq A \leq 50$
[式中、Aはポリエステル中のアルカリ金属元素含有量(ppm)]
- (3) $3 \leq AA \leq 200$
[式中、AAはポリエステル中のアルカリ土類金属元素含有量(ppm)]
- (4) $0.1 \leq \text{リン元素} / \text{アルミニウム元素} + \text{アルカリ土類金属元素 (原子比)} \leq 2.0$
[式中、リン元素、アルミニウム元素およびアルカリ土類元素はポリエステル中の含有量]
- [7] 少なくともアルミニウム元素、アルカリ土類金属元素、アルカリ金属元素およびリン元素を含んでなり、下記特性を有することを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記

載のポリエステル。

$$(1) 3 \leq Al \leq 200$$

[式中、Alはポリエステル中のアルミニウム元素含有量(ppm)]

$$(2) 0.5 \leq A \leq 50$$

[式中、Aはポリエステル中のアルカリ金属元素含有量(ppm)]

$$(3) 3 \leq AA \leq 200$$

[式中、AAはポリエステル中のアルカリ土類金属元素含有量(ppm)]

$$(4) 0.1 \leq \text{リン元素} / \text{アルミニウム元素} + \text{アルカリ土類金属元素 (原子比)} \leq 2.0$$

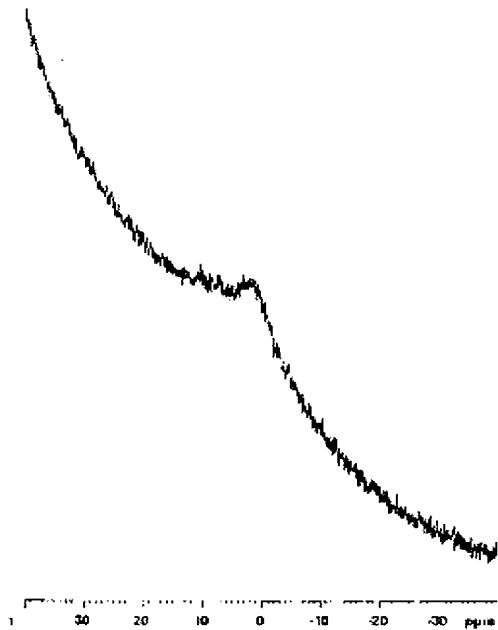
[式中、リン元素、アルミニウム元素およびアルカリ土類元素はポリエステル中の含有量]

- [8] アルミニウム化合物およびリン化合物からなるポリエステル重合触媒であって、アルミニウム化合物およびリン化合物を溶媒中で混合してなることを特徴とするポリエステル重合触媒。
- [9] アルミニウム化合物およびリン化合物を含む溶液からなるポリエステル用重合触媒において、該溶液の ^{31}P -NMRスペクトルを測定した際に、該触媒溶液中のリンのピークがリン化合物単独の溶液の該ピークに対し、位置がケミカルシフトしているピークを持つことを特徴とするポリエステル用重合触媒。
- [10] ピーク位置のケミカルシフトが高磁場側のシフトであると共に該ピークがブロード化したものである事を特徴とする請求項8または9に記載のポリエステル用重合触媒。
- [11] 水酸基が結合したリン原子のNMRスペクトルピークの積分値がアルミニウム化合物の溶液と混合する前のリン化合物単独溶液の水酸基が結合したリン原子のNMRスペクトルピークの積分値に対して10%以上であることを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載のポリエステル用重合触媒。
- [12] アルミニウム化合物を含む溶液からなるポリエステル用重合触媒において、該溶液の ^{27}Al -NMRスペクトルを測定した際に、該溶液中のAlのピークがアルミニウム化合物単独の溶液の該ピークに対し、ピーク位置がケミカルシフトしていることを特徴とするポリエステル用重合触媒。
- [13] ^{27}Al -NMRスペクトルにおいて-15～30ppmに現れるピークの積分値が基準ピー

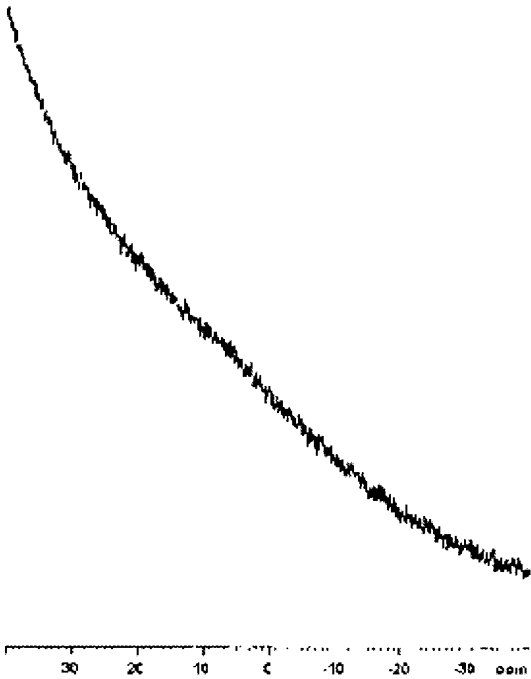
クの積分値に対する比で0.3以上であるアルミニウム化合物を含む溶液からなる請求項8〜12のいずれかに記載のポリエステル用重合触媒。

- [14] 溶媒が、水およびアルキレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項8〜13のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。
- [15] アルミニウム化合物もしくはリン化合物の少なくとも一方を予め溶液またはスラリー状態にして、混合することを特徴とする請求項8〜14のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。
- [16] アルミニウム化合物もしくはリン化合物の少なくとも一方が予め溶媒中で加熱処理されたものを用いることを特徴とする請求項8〜15のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。
- [17] アルミニウム化合物およびリン化合物を混合した溶液またはスラリーが加熱処理されたものであることを特徴とする請求項8〜16のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。
- [18] 上記アルミニウム化合物が酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム及びアルミニウムアセチルアセトネートから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項8〜17のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。
- [19] 上記リン化合物がホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項8〜11および13〜18のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。
- [20] 請求項8〜19のいずれかに記載の重合触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。
- [21] 上記重合触媒の添加時期が、エステル交換反応あるいは直接エステル化反応後から重縮合反応までの間であることを特徴とする請求項8〜19のいずれかに記載の重合触媒を用いたポリエステルの製造方法。
- [22] 請求項8〜19のいずれかに記載の重合触媒を用いて製造されたポリエステル。
- [23] 請求項21に記載の製造方法により製造されたポリエステル。

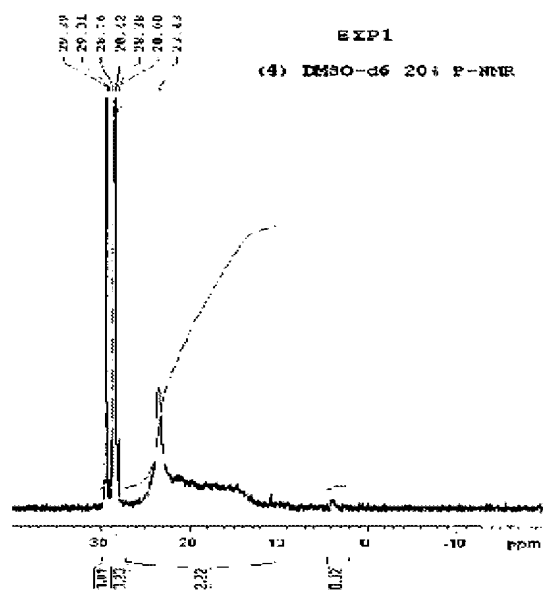
[図1]



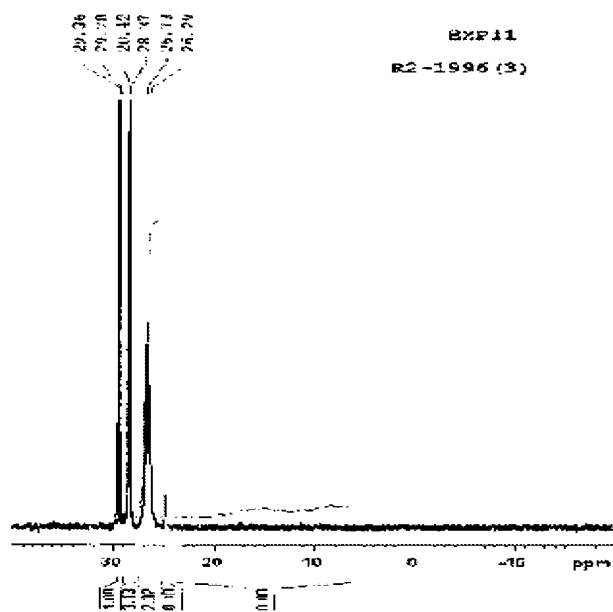
[図2]



[3]



[4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int .Cl⁷ C08G63/87

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int .Cl⁷ C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 1227117 A1 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims 1, 2, 7 to 9; Par. Nos. [0013], [0030], [0031], [0050], [0056] & JP 2001-131276 A Claims 1, 2, 7 to 9; Par. Nos. [0038], [0039], [0058], [0065]	1-8, 14-23 9-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 February, 2005 (24.02.05)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 63/87

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2005年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1227117 A1 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISYA) 2 002. 07. 31、請求項1、請求項2、請求項7-9、段落 [0013]、[0030]、[0031]、[0050]、[0 056]	1-8、14 -23
A	& JP 2001-131276 A、【請求項1】、【請求項 2】、【請求項7】-【請求項9】、段落【0038】、【003 9】、【0058】、【0065】	9-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 02. 2005

国際調査報告の発送日

15. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456